

# **INTERACTIONS SPIN-PHONONS DANS LES PETITES PARTICULES DIELECTRIQUES DE $\text{MgO}$ ET $\text{TiO}_2$ PAR RPE PULSEE**

**THESE No 665 (1987)**

**PRESENTÉE AU DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE**

**POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES**

**PAR**

**ROLAND GALLAY**

**Ingénieur physicien EPFL  
originaire d'Essertines et Mont-sur-Rolle**

acceptée sur proposition du jury:

**Dr J.J. van der Klink, rapporteur  
Prof. W.Th. Wenckebach, corapporteur  
Prof. M. Grätzel, corapporteur  
Prof. W. Czaja, corapporteur**

**Lausanne, EPFL  
1987**



### RESUME

L'interaction des spins électroniques avec les vibrations du réseau cristallin est étudiée dans le  $\text{MgO:Ni}^{2+}$  et  $\text{TiO}_2:\text{V}^{4+}$ . Pour utiliser la technique dite des échos de spins, qui permet de mesurer le temps de relaxation longitudinal  $T_1$  des spins de manière précise, nous avons construit un spectromètre homodyne en bande X, ainsi qu'un résonateur "loop-gap". Ce dernier permet d'optimiser le rapport  $\eta Q$ , et par suite le rapport signal sur bruit de l'installation.

Dans le  $\text{MgO}$ , nous avons observé une dépendance du temps de relaxation longitudinal en fonction de la température qui indique que la relaxation a lieu par un processus direct de 4,2 jusqu'à 15 K, et par un processus Raman en dessus de 15 K. Ce comportement est conforme à la théorie pour le  $\text{Ni}^{2+}$  qui n'est pas un ion de Kramers. L'absence de variation du temps de relaxation en fonction de la taille des cristaux à basse température, nous indique que même dans les petites particules plus petites que la demi longueur d'onde phononique, le phonon peut être excité en absorbant l'énergie des spins en résonance. Pour rendre compte de ce comportement, il faut introduire la notion de relaxation des phonons à la surface du cristal. Dans ce cas on montre que grâce à leur temps de vie fini, les phonons ont un spectre énergétique qui n'est pas limité par une coupure à basse fréquence.

Dans le  $\text{TiO}_2$ , nous avons constaté l'absence du processus direct du  $\text{V}^{4+}$

dans le rutile, escompté sur les bases de travaux précédents. Ce système devenait alors caduc pour mettre en évidence une éventuelle coupure du spectre phononique dans les petites particules. Nous avons néanmoins poursuivi nos recherches, d'une part pour se convaincre de l'inexactitude des résultats sur lesquels nous fondions nos espoirs, d'autre part pour participer à l'effort consenti actuellement dans la recherche de processus catalytiques appliqués à la conversion de l'énergie lumineuse en combustible. Nous avons pu déterminer la séquence et les intervalles d'énergie des niveaux orbitaux  $3d_1$  dans le rutile et l'anatase. La séparation entre le premier niveau orbital excité et le fondamental permet d'exclure la domination d'un processus Orbach de relaxation. Nous avons en outre montré que, pour l'anatase, seul un électron dans un site interstitiel pouvait être détecté par résonance paramagnétique électronique. Pour interpréter la dépendance en température du temps de relaxation  $T_1$ , nous avons invoqué la modulation de l'interaction hyperfine comme mécanisme de relaxation.

TABLE DES MATIERES

	page
I: <u>INTRODUCTION</u>	1
II: <u>THEORIE</u>	5
III: <u>RESONATEURS MICROONDES</u>	27
IV: <u>SPECTROMETRE DE RPE PULSEE</u>	57
V: <u>COUPURE DU SPECTRE DES PHONONS DANS LES PETITES PARTICULES</u>	71
VI: <u>ETUDE RPE DU VANADIUM(4+) DANS L'ANATASE ET LE RUTILE</u>	105
VII: <u>CONCLUSION</u>	147
<u>ANNEXES</u>	
I Calcul des champs dans un "loop-gap"	149
II Modèle de charges ponctuelles	153
III Spectre de poudre	161



## CHAPITRE I

### Introduction

L'étude que nous avons effectuée se situe à la frontière de la physique du solide. En effet, en travaillant avec des microcristaux dont la taille se situe entre 50 et 300 Å, les conditions standards de la théorie du solide infini ne sont que très imparfaitement satisfaites. A cette échelle, il est nécessaire de faire appel aux modèles de la physique des surfaces. Le lecteur s'en convaincra aisément en sachant que pour un cristal cubique de MgO de 50 Å de côté, la moitié des atomes de magnésium se trouvent à la surface!

Le but de notre travail est d'établir l'importance des effets de la taille des cristaux sur leur spectre phononique acoustique. Plus précisément, nous avons mis à profit l'interaction entre les spins électroniques et les phonons des cristaux, pour déterminer dans quelle mesure ces derniers pouvaient être excités, en fonction de la taille des cristaux. Nous avons utilisé le champ magnétique microonde d'un résonateur pour exciter par résonance paramagnétique électronique pulsée les spins électroniques .

La RPE s'est avérée être, à plusieurs reprises déjà, une technique capable de mettre en évidence la modification du comportement de certains

paramètres physiques avec la taille des échantillons. Pour preuve, des effets de taille sur la susceptibilité paramagnétique dans les petites particules métalliques de magnésium (Millet 1980), et sur les paramètres du champ cristallin dans les petites particules diélectriques de chlorure de strontium (Rappaz 1978), ont notamment été mesurés par RPE. La méthode, maintenant bien connue et totalement maîtrisée de l'irradiation continue est le dénominateur commun de ces travaux.

Notre recherche, au contraire, nécessitait une étude dynamique des spins électroniques en fonction de la taille des microcristaux. La méthode de RPE pulsée était un choix prometteur, bien que techniquement plus complexe. Elle n'est actuellement pas encore d'un usage courant dans les laboratoires. L'absence de spectromètres commercialisés nous obligeait à mener à bien une étude préliminaire approfondie de la détection et plus particulièrement du résonateur. Les résultats obtenus nous semblent suffisants pour démontrer que notre volonté de relever le défi était justifiée.

Du fait que notre travail se devait d'être limité dans le temps, nous sommes restreint, sur la base de précédents résultats publiés dans la littérature, à étudier les deux systèmes:  $\text{MgO:Ni}^{2+}$  et  $\text{TiO}_2:\text{V}^{4+}$ . Il s'agissait de déterminer à partir de quelle taille critique, l'intervention d'une coupure du spectre des phonons acoustiques dans le domaine des basses fréquences (10 GHz) était effective.

Les résultats de nos manipulations dans l'oxyde de titane monocristallin, en désaccord avec des travaux publiés antérieurement (Zverev 1963), ont été soigneusement étudiés afin d'être interprétés correctement. L'intérêt que les chimistes portent pour ce système en vue de la photodissociation de la molécule d'eau, nous a amené à étudier plus particulièrement les niveaux d'énergie et les processus dynamiques électroniques dans la phase anatase du  $\text{TiO}_2$ . En effet, on s'est rendu



compte par des mesures en photolyse par éclair laser (Moser 1986), que les colloïdes d'oxyde de titane, lorsqu'ils sont dopés avec du vanadium, permettent un ralentissement de la recombinaison des paires électron-trou créées par irradiation ultraviolette.



## CHAPITRE II

### Théorie

#### Résumé

Les équations classiques du mouvement de l'aimantation dans un champ magnétique nous permettent de décrire les méthodes d'irradiation microonde continue et pulsée en résonance paramagnétique électronique. Quelques éléments sont rappelés sur la RPE pulsée, en particulier la technique dite des échos de spins. Les différents processus et mécanismes de relaxation du spin électronique sont ensuite abordés.

## II.1: EQUATIONS PHENOMENOLOGIQUES DE BLOCH

Pour rendre compte des phénomènes de relaxation des spins électroniques, Félix Bloch a proposé d'inclure des termes d'atténuation aux équations du mouvement de la magnétisation (Bloch 1949). Expérimentalement on constate qu'à la suite d'une excitation, le système tend exponentiellement vers sa position d'équilibre correspondant à un minimum de son énergie magnétostatique. Le temps caractéristique de l'échange d'énergie est appelé:

- 1) temps de relaxation longitudinal ou temps de relaxation spin-réseau, si l'échange a lieu avec les phonons du réseau. On le note  $T_1$ .
- 2) temps de relaxation transverse ou temps de relaxation spin-spin, si l'échange a lieu avec d'autres spins. On le note  $T_2$ .

Les équations du mouvement de la magnétisation  $\vec{M}$ , projetées dans un repère cartésien xyz d'un référentiel fixe, deviennent alors

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= -\gamma(\vec{M} \wedge \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma(\vec{M} \wedge \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma(\vec{M} \wedge \vec{B})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}\end{aligned}\tag{II.1}$$

où  $M_0$  est la magnétisation de la population de spins établie à l'équilibre thermique par le champ magnétique  $\vec{B}_0$ , orientée parallèlement à celui-ci,  $\gamma$  le rapport gyromagnétique ( $\gamma = g\beta/\hbar$ ) et  $\vec{B}$  le champ magnétique.  $M_0$  est donné par la statistique de Boltzmann

$$M_0 = N_0 g^2 \beta^2 B_0 J(J+1) / 3kT \quad (II.2)$$

où  $N_0$  est le nombre de spins par unité de volume,  $g$  le facteur de Landé,  $\beta$  le magnéton de Bohr,  $J$  le spin et  $T$  la température.

Il est beaucoup plus commode d'exprimer les équations du mouvement dans le référentiel tournant à la fréquence d'oscillation  $\omega$  du champ magnétique  $\vec{B}_t$ . Dans ce cas, il faut tenir compte de la dérivée des vecteurs de base du repère lié au référentiel tournant

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{d\vec{M}}{dt} + \vec{\omega} \wedge \vec{M} \quad (II.3)$$

En définissant les grandeurs  $\omega_1 = \gamma B_t$ ,  $\omega_L = \gamma B_0$  et  $\Delta\omega = \omega - \omega_L$ , il vient que

$$\begin{aligned} \frac{dM_{\pm}}{dt} &= \pm i\Delta\omega M_{\pm} \mp i\omega_1 M_z \cdot \frac{M_{\pm}}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{i}{2}\omega_1(M_+ - M_-) - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \end{aligned} \quad (II.4)$$

$M_{\pm} = M_x' - iM_y'$  ;  $M_x'$ ,  $M_y'$  et  $M_z$  étant les projections de la magnétisation dans un repère  $x'y'z$  lié au référentiel tournant tel que  $\vec{B}_t$  soit parallèle à l'axe  $x'$  et  $\vec{B}_0$  à l'axe  $z$ .

En RPE continue, les conditions de passage lent impliquent que durant la mesure, les variations de magnétisation dans le référentiel tournant sont négligeables. On trouve alors les solutions suivantes:

$$M_z^* = \frac{M_0(1 + \Delta\omega^2 T_2^2)}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \quad (II.5)$$

$$\text{et } M_{\pm}^*(\Delta\omega) = \frac{M_0\omega_1 T_2}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} (\Delta\omega T_2 \mp i)$$

Si en plus on travaille dans un régime de puissance qui ne sature pas l'échantillon (i.e.  $\omega_1^2 T_1 T_2 \rightarrow 0$ ) alors

$$M_z = M_0$$

(II.6)

$$M_{\pm}(\Delta\omega) = \frac{M_0\omega_1 T_2}{\Delta\omega T_2 \pm i}$$

En RPE pulsée par contre, on étudie le régime transitoire qui suit une impulsion électromagnétique de forte intensité ( $\omega_1 \gg \Delta\omega$ ). L'évolution de  $M_{\pm}$  après l'impulsion, que l'on nomme "Free Induction Decay" (FID) (avec  $\omega_1 = 0$ ), est donnée par

$$M_{\pm}(t) = \pm i M_0 \exp(\pm i \Delta\omega t - \frac{t}{T_2}) \quad (II.7)$$

On constate par transformation de Fourier dans le domaine fréquentiel de cette expression, qu'on retrouve exactement  $M_{\pm}(\Delta\omega)$  sous la condition de non saturation de l'échantillon.

En ce qui concerne l'évolution de la magnétisation longitudinale on obtient

$$M_z(t) = M_0 (1 - \exp(-\frac{t}{T_1})) \quad (II.8)$$

Alors que l'on tire directement une information sur  $T_1$  dans le domaine temporel, il faut émettre des hypothèses sur  $T_2$  pour pouvoir connaître  $T_1$  à partir de mesures de saturations (i.e. en faisant varier le terme  $\omega_1^2 T_1 T_2$ ) dans le domaine fréquentiel de la RPE continue.

La partie imaginaire de la fonction  $M_{\pm}(\Delta\omega)$  correspond à l'absorption de l'échantillon, la partie réelle, à la dispersion. En définissant la

susceptibilité statique par  $\chi_0 = \mu M_0 / B_0$  et la susceptibilité complexe par  $\chi = \chi' - i\chi'' = \mu M_+ / B_T$ , on a

$$\chi' = \chi_0 \frac{\omega_L T_2^2}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2} \Delta\omega \quad (\text{II.9})$$

qui est la composante dispersive de la magnétisation selon  $\vec{B}_T$ , et

$$\chi'' = \chi_0 \frac{\omega_L T_2^2}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2} \quad (\text{II.10})$$

qui est la composante dissipative (absorption) de la magnétisation déphasée de  $90^\circ$  par rapport à  $\vec{B}_T$ .

$\chi'$  et  $\chi''$  sont reliés par les relations de Kramers-Kronig.

## II.2: FREE INDUCTION DECAY (FID) ET ECHO DE HAHN

La RPE pulsée comprend plusieurs techniques de mesure qui permettent d'obtenir des informations soit sur  $T_1$ , soit sur  $T_2$ , ou encore sur la forme de la raie de résonance par transformation de Fourier.

### A) Free Induction Decay

Le FID est le phénomène de décroissance temporelle de la composante de la magnétisation qui se trouve dans le plan perpendiculaire au champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  après que le système de spins a subi une impulsion électromagnétique à la fréquence de Larmor. La constante de temps de ce processus de retour exponentiel à l'équilibre (vers un maximum de l'entropie des spins qui engendrent la magnétisation dans le plan perpendiculaire à  $\vec{B}_0$ ) est  $T_2$ . Si en plus de l'interaction spin-spin, les spins sont plongés dans un champ magnétique inhomogène, le déphasage entre les spins est plus rapide. La constante de temps du FID est finalement définie par

$$1/T_2^* = 1/T_2 + 1/T_{inh} \quad (II.11)$$

où  $T_{inh}$  est la contribution de l'inhomogénéité du champ magnétique. La transformée de Fourier du FID donne la forme de la raie de résonance. Dans le cas d'une lorentzienne on vérifie que

$$\Delta\omega_{1/2} = 1/T_2^* \quad (II.12)$$



où  $\Delta\omega_{1/2}$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de résonance. En définissant "un paquet de spins" comme un ensemble de spins plongé dans un champ magnétique de même intensité, alors la largeur de ce paquet sera proportionnelle à  $T_2^{-1}$  (élargissement homogène). Cette valeur n'est accessible, ni à une mesure de RPE continue ni à une mesure de FID, à moins que, dans ce dernier cas, il n'y ait pas d'élargissement inhomogène.

### B) écho de Hahn

Lorsque une raie est élargie de façon inhomogène, on a la possibilité de pratiquer la technique dite des échos de spins. Elle consiste en une séquence de deux impulsions électromagnétiques à la fréquence de Larmor des spins dans le champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ . La première, d'une durée telle que la magnétisation initialement à l'équilibre dans la direction du champ magnétique statique

$$\vec{M}_0 = \sum_j \vec{M}_{0,j} = \frac{\chi_0}{\mu} \vec{B}_0 \quad (\text{II.13})$$

se trouve tournée de  $90^\circ$  autour de la direction du champ magnétique  $\vec{B}_c$  dirigé perpendiculairement à  $\vec{B}_0$

$$M_+(t_{90^\circ}+t) = \sum_j M_{0,j} \exp(i\omega_j t) \quad (\text{II.14})$$

La deuxième, appliquée après avoir laissé le système évoluer un temps  $\tau$ , est telle que chaque paquet de spins soit tourné de  $180^\circ$  autour de  $\vec{B}_c$ . Durant ce laps de temps  $\tau$ , les paquets de spins se sont déphasés les uns par rapport aux autres à cause de l'inhomogénéité du champ magnétique

statique. Certains, qui tournent plus rapidement, ont pris de l'avance; d'autres, au contraire, ont pris du retard. Après l'impulsion de  $180^\circ$ , ceux qui tournent plus vite se retrouvent soudainement en retard et vice-versa. On observe finalement un rephasage des paquets de spins qui atteint son maximum au temps  $\tau$  suivant la fin de la deuxième impulsion; c'est l'écho de spins ou écho de Hahn, du nom de celui qui a découvert ce phénomène pour les spins nucléaires (Hahn 1950).

$$M_+(t_{90^\circ} + \tau + t_{180^\circ} + t) = -\sum_j M_{0,j} \exp(-i\omega_j \tau) \exp(i\omega_j t) \quad (\text{II.15})$$

Expérimentalement, on varie  $\tau$  pour étudier l'enveloppe des échos. La décroissance en fonction de  $\tau$  de cette enveloppe, qui, en principe, est exponentielle s'il n'y a pas d'interactions modulantes, permet de déterminer la constante de temps  $T_M$  (Phase Memory Time). Si la séquence est de courte durée en comparaison du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ ,  $T_M$  peut être considéré comme égal à  $T_2$ .

$M_+$  est maximum lorsque  $t=\tau$ ; sa partie réelle est symétrique autour de cette valeur. En fait un écho est composé de deux FID placés dos à dos.

### II.3: RELAXATION DES SPINS ELECTRONIQUES

#### A) Relaxation spin-spin

Le système des spins électroniques A qui ont été excités et qui sont à la résonance, peut retourner dans un état d'équilibre en cédant son surplus d'énergie à d'autres spins B de fréquence différente. On parle alors de diffusion spectrale ou dans certains cas particuliers de "cross relaxation", que l'on mesure par le temps  $T_{21}$ . Ce processus ne varie pas avec la température.

Lorsque l'échange a lieu avec des spins A' de même fréquence de résonance que A, c'est à dire appartenant au même système que A, on parle de relaxation spin-spin. L'efficacité de ce processus est mesurée par la constante de temps de relaxation transverse ou spin-spin  $T_2$ . Il faut toutefois noter que dans ce cas, le système des spins A-A' ne perd pas d'énergie, mais que seule son entropie augmente.

#### B) Relaxation spin-réseau

Pour décrire, qualitativement, le temps de relaxation spin-réseau (ou longitudinal)  $T_1$  que l'on mesure en RPE pulsée, il est indispensable d'introduire et de différencier les deux notions suivantes:

- a) le processus de la relaxation;
- b) le mécanisme de couplage par lequel l'échange d'énergie a lieu.

Le hamiltonien qui permet de rendre compte de l'évolution des spins peut être décomposé en trois parties principales

$$H = H_s + H_l + H_{sl} \quad (II.16)$$

où  $H_s$  est le hamiltonien de spin non perturbé;  $H_l$  le hamiltonien du réseau cristallin (qui décrit les vibrations phononiques du cristal) comprenant une composante harmonique  $H_0$  et une composante anharmonique  $V_3$  avec  $H_l = H_0 + V_3$ ;  $H_{sl}$ , le hamiltonien du mécanisme de couplage entre les spins et le réseau. Pour traiter le problème qui nous intéresse, cette interaction est développée en puissance des déplacements des noyaux du réseau, i.e.

$$H_{sl} = H_{sl}^{(1)} + H_{sl}^{(2)} + \dots \quad (II.17)$$

Le temps de relaxation est défini par la vitesse moyenne à laquelle les transitions sont induites par le couplage  $H_{sl}$  entre les états propres de  $H_s + H_l$ .  $H_{sl}$  est donc traité comme une perturbation dépendante du temps de  $H_s + H_l$ .

### C) Processus de relaxation

$T_1$ , le temps de relaxation longitudinale ou spin-réseau, peut être gouverné par différents processus de relaxation correspondant chacun à un terme différent du développement de l'interaction  $H_{sl}$  en puissance du déplacement des noyaux et du développement en ordre de perturbation

dépendante du temps de  $H_s + H_l$  par  $H_{sl}$ .

a) le processus direct correspond au premier terme du développement de  $H_{sl}$  en puissance des déplacements qui est traité au premier ordre de perturbation dépendante du temps de  $H_s + H_0$ . Il fait intervenir un seul phonon dont la fréquence est identique à celle de Larmor, i.e.

$$f = \nu_L$$

Il domine uniquement à très basse température.

b) le processus Raman de premier ordre correspond au deuxième terme du développement de  $H_{sl}$  en puissance des déplacements, traité au premier ordre de perturbation dépendante du temps de  $H_s + H_0$ . C'est un processus à deux phonons simultanés. Les fréquences de ces phonons étant telles que leur différence soit égale à la fréquence de Larmor des spins, i.e.

$$\Delta f = |f_1 - f_2| = \nu_L$$

Autrement dit, la relaxation entre les deux niveaux de spin a lieu grâce à une seule transition mettant en oeuvre deux phonons.

c) le processus Raman de deuxième ordre correspond, comme le processus direct, au premier terme du développement de  $H_{sl}$  en puissance des déplacements nucléaires, traité en deuxième ordre de perturbation dépendante du temps de  $H_s + H_0$ . Il met en jeu deux phonons dont la différence des fréquences est égale à celle de Larmor, i.e.

$$\Delta f = |f_1 - f_2| = \nu_L$$

Le premier phonon de fréquence  $f_1$  excite virtuellement le spin vers un niveau électronique inexistant. La désexcitation virtuelle donne naissance au phonon de fréquence  $f_2$ .

d) le processus Raman anharmonique est une combinaison d'un processus direct avec un processus à trois phonons. Ce dernier est dû au terme anharmonique  $V_3$  du hamiltonien du réseau. Le phonon de fréquence  $\Delta f = \nu_L$ , qui a été induit par la relaxation du spin, donne naissance à deux autres phonons de fréquences  $f_1$  et  $f_2$ , avec

$$\Delta f = |f_1 - f_2|.$$

C'est un processus de relaxation de deuxième ordre (de perturbation dépendante du temps).

e) le processus Orbach correspond, comme le processus direct, au premier terme du développement de  $H_{s1}$  en puissance des déplacements nucléaires, traité en deuxième ordre de perturbation dépendante du temps de  $H_s + H_o$ . Il met en jeu deux phonons dont la différence des fréquences est égale à la fréquence de Larmor. Dans ce cas, par contre, l'excitation se fait sur un niveau électronique excité "réel". Pour que ce processus soit efficace, il faut que l'énergie du niveau électronique excité  $\Delta_c$  ne soit pas trop élevée, de manière à ce que celui-ci puisse être atteint par l'énergie du phonon  $f_1$  (i.e.  $\Delta_c \ll k\theta_D$ , où  $\theta_D$  est la température de Debye du cristal).

#### D) Mécanisme de couplage

Différents mécanismes peuvent être envisagés pour décrire la relaxation des spins électroniques sur les vibrations phononiques du réseau cristallin. Ils doivent être en mesure de coupler le spin  $S$  de l'impureté paramagnétique avec les phonons, c'est à dire en termes d'opérateurs, le hamiltonien de la perturbation dépendante de temps contient à la fois  $S^+$ , l'opérateur qui diminue l'énergie du spin dans le champ magnétique statique d'un quantum, et  $a^+(\omega)$ , l'opérateur qui augmente le nombre de phonons dont la fréquence est  $\omega$ , d'une unité.

Waller (Waller 1931) a considéré la modulation par les phonons de l'interaction dipolaire statique (ou spin-spin), comme mécanisme de transfert d'énergie. Il ne faut pas confondre ce mécanisme avec le processus de relaxation spin-spin qui n'échange pas d'énergie avec le réseau, mais qui détruit seulement la cohérence de la magnétisation dans le plan transverse. Dans la plupart des cas, cette théorie conduit à des temps de relaxation beaucoup plus longs que ceux effectivement mesurés.

Kronig (Kronig 1939) et Van Vleck (Van Vleck 1940) ont formulé une théorie se basant sur la modulation par les phonons du champ cristallin à l'endroit de l'impureté paramagnétique. Dans ce cas, les phonons induisent une fluctuation du champ électrique qui module à son tour le mouvement orbital de l'électron. C'est par l'intermédiaire de l'interaction spin-orbite que finalement le couplage entre le spin électronique et les phonons est réalisé. Certaines précautions doivent être prises lorsque cette interaction, de type électrique, est utilisée pour interpréter les temps de relaxation spin-réseau d'un ion de Kramers. En effet, sa propriété d'être impair sous l'inversion temporelle ne lui permet pas de coupler les états d'une paire conjuguée de Kramers.

Plus récemment, Kravchenko (Kravchenko 1965) a calculé des temps de

relaxation longitudinale  $T_1$  dans le cas où l'interaction superhyperfine est modulée par le mouvement, induit par les phonons, des noyaux des sites voisins. Cette interaction de caractère magnétique est impaire sous l'inversion temporelle et permet ainsi de coupler entre-eux les états d'une paire conjuguée de Kramers. Dans le même effort théorique, il a considéré la modulation de l'interaction spin-orbite par les phonons. Dans ce cas, l'interaction est paire sous l'inversion temporelle et n'est pas en mesure de coupler les états d'une paire conjuguée de Kramers.

#### E) Ion de Kramers

Dans le cas de l'étude de la relaxation d'un ion de Kramers (impureté paramagnétique qui comporte un nombre impair d'électrons), intervient une difficulté supplémentaire, due à la propriété particulière sous l'inversion temporelle des états propres de spin du ion. En effet, lorsque le nombre d'électrons est impair, en absence de champ magnétique, l'invariance par rapport à l'inversion temporelle implique que les états propres de spin sont au moins doublement dégénérés, chaque doublet étant une paire conjuguée de Kramers. Comme conséquence, les perturbations invariantes par rapport à l'inversion temporelle (i.e. paires) ne peuvent pas induire de transitions entre des états impairs temporellement, comme c'est le cas pour une paire conjuguée de Kramers. Ainsi en absence de champ magnétique et d'interaction hyperfine, ni le champ cristallin, ni les interactions spin-spin, spin-orbite, d'échange isotrope et anisotrope, qui sont paires temporellement, ne peuvent coupler deux états de spin conjugués. Or pour étudier un quelconque phénomène de résonance ou de relaxation du spin électronique, il est impératif que les niveaux entre lesquels les transitions doivent avoir lieu, ne soient pas dégénérés. Pour un ion de Kramers cela se traduit par la présence obligatoire d'une perturbation



magnétique, généralement une interaction Zeeman  $H_z = \vec{J} \vec{g} \vec{B}_0$ . En première ordre de perturbation, cette interaction lève la dégénérescence des états de spin et modifie ceux-ci par adjonction d'états excités. La symétrie par inversion temporelle des états de spin, qui à l'ordre zéro étaient conjugués de Kramers, est détruite. D'autres types d'interactions peuvent cependant avoir un effet plus important dans le mélange de l'état fondamental avec des états excités. Ainsi les niveaux conjugués de Kramers peuvent être perturbés en premier ordre par:

- a) l'interaction Zeeman ( $H_z = \vec{J} \vec{g} \vec{B}_0$ ) qui est un opérateur impair temporellement. Il mélange l'état fondamental par des adjonctions d'états excités de l'ordre de  $|g\beta B_0/\Delta|$ . Cela induit une réduction des vitesses de relaxation des processus direct et Raman de premier ordre, d'un facteur  $(g\beta B_0/\Delta)^2$  par rapport à une transition entre niveaux non-conjugués de Kramers.
- b) la fréquence finie des phonons thermiques conduit à un "champ phononique" dépendant du temps qui mélange l'état fondamental par des adjonctions d'états excités de l'ordre de  $|\hbar\omega_{ph}/\Delta|$ . Cela induit une vitesse de relaxation réduite d'un facteur  $(kT/\Delta)^2$  par rapport à une transition entre niveaux non-conjugués de Kramers, dans le cas d'un processus Raman de deuxième ordre.
- c) une interaction magnétique hyperfine, mélange l'état fondamental par adjonction d'états excités de l'ordre de  $|A'/\Delta|$ . La vitesse de relaxation est maintenant réduite d'un facteur  $(A'/\Delta')^2$ . Cette interaction peut prendre de l'importance lorsque l'effet Zeeman est faible, c'est à dire à faible champ.

# F) Modulation du champ cristallin

La dépendance en température et en champ du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ , dans le cas particulier d'un mécanisme de modulation du champ cristallin, est donnée par :

1) dans le cas d'un ion de Kramers (pour lequel le nombre d'électrons est impair)

$$\frac{1}{T_1} = a'B^4T + b'T^9 + b''B^2T^7 + c'\exp\left(-\frac{\Delta_c}{kT}\right) \quad (II.18)$$

où  $a'B^4T$  est la contribution de processus direct;

$b''B^2T^7$  celle du processus Raman de premier ordre;

$b'T^9$  celle du processus Raman de deuxième ordre;

$c'\exp\left(-\frac{\Delta_c}{kT}\right)$  celle du processus Orbach;

avec  $\Delta_c < k\theta_D$ , où  $\theta_D$  est la température de Debye du cristal. Le processus Raman contient deux termes: le premier en  $T^9$  correspond à la brisure de la symétrie par inversion temporelle par la fréquence finie des phonons, tandis que pour le second en  $B^2T^7$  la brisure est obtenue par le champ magnétique Zeeman.

2) dans le cas d'un ion qui n'est pas de Kramers (pour lequel le nombre d'électrons est pair)

$$\frac{1}{T_1} = aB^2T + bT^7 + c\exp\left(-\frac{\Delta_c}{kT}\right) \quad (II.18)$$

où  $aB^2T$  est la contribution du processus direct;

$bT^7$  celle du processus Raman de premier ordre;

$c\exp\left(-\frac{\Delta_c}{kT}\right)$  celle du processus Orbach.

Nous avons représenté graphiquement à la Fig.(2.2) les différents types de processus de relaxation spin-réseau d'un ion de Kramers. Les constantes sont arbitraires. Ce schéma met en évidence plusieurs propriétés:

- dès que l'on observe un processus Raman dans une certaine plage de température, on peut être certain que ni un processus direct, ni un processus Orbach ne le supplantera à des températures plus élevées.
- Théoriquement, le processus direct peut dominer le processus Orbach à très basse température comme à très haute température. A haute température, cependant, on ne peut pas l'observer, à cause de la présence du processus Raman.
- Le processus direct ne peut être observé qu'à très basse température.
- Le processus Orbach, à partir de la température  $T_c = \frac{\Delta_c}{k}$  ( $T_c = 50$  K sur la Fig.(2.2)), subit une saturation de son efficacité, car dès cette température, le taux d'occupation des phonons d'énergie  $\Delta_c$  est proche de l'unité.

#### G) Modulation de l'interaction hyperfine

L'étude du  $V^{4+}$  dans le  $TiO_2$  nous a amené à étudier plus en détails les différents types de mécanismes de relaxation, afin de pouvoir proposer une interprétation cohérente du comportement en fonction de la température du temps de relaxation  $T_1$ . Dans le cas de la modulation de l'interaction hyperfine, la distinction entre un ion de Kramers et un autre qui ne l'est pas, n'est plus nécessaire, l'opérateur de l'interaction étant en mesure de coupler les états d'une paire conjuguée de Kramers. La dépendance en température et en champ du temps de relaxation spin-réseau est donnée par:

$$\frac{1}{T_1} = aB^2T + bT^7 + c \exp\left(-\frac{\Delta_c}{kT}\right) \quad (\text{II.19})$$

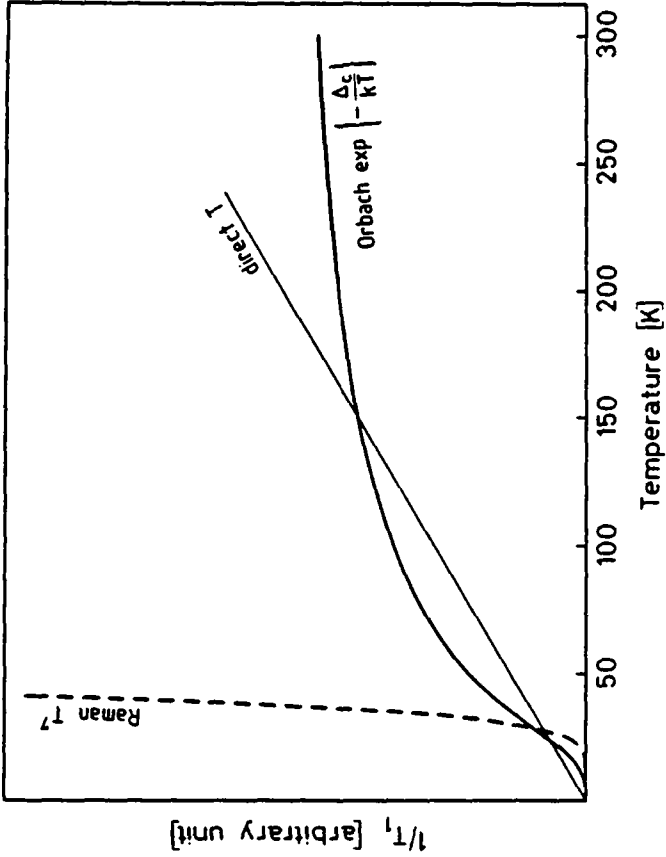
où  $aB^2T$  est la contribution du processus direct;

$bT^7$                       celle du processus Raman;

$c \exp\left(-\frac{\Delta_c}{kT}\right)$       celle du processus Orbach.

Pour une interaction de type magnétique la dépendance en  $T^7$  est dominée principalement par le processus Raman anharmonique contrairement aux cas d'interactions électriques, lesquelles voient le processus Raman harmonique dominer. Ce comportement est analogue à celui d'un ion qui n'est pas de Kramers, lorsque la modulation du champ cristallin était considérée. Seules les constantes  $a$ ,  $b$  et  $c$  prennent des valeurs différentes.





**Figure 2.2:** Dépendance en température des processus de relaxation spin-réseau direct ( $\sim T$ ), Raman ( $\sim T^7$ ) et Orbach ( $\sim \exp(-\frac{\Delta_c}{kT})$ ). Les constantes de proportionnalité sont arbitraires ( $\frac{\Delta_c}{k} = 50$  K).

Interaction modulée	Non-Kramers		Kramers			
			champ cristallin		hyperfine	spin-orbite
Interaction pour briser la symétrie			fréquence finie des phonons	Zeeman	hyperfine	Zeeman
Direct	$B^2 T$		----	$\left(\frac{g\beta B}{\Delta}\right)^2 B^2 T$	$B^2 T$	$\left(\frac{g\beta B}{\Delta}\right)^2 B^2 T$
Raman premier ordre	$T^7$		----	$\left(\frac{g\beta B}{\Delta}\right)^2 T^7$	$T^7$	$\left(\frac{g\beta B}{\Delta}\right)^2 T^7$
Raman deuxième ordre	$T^7$		$\left(\frac{kT}{\Delta}\right)^2 T^7$	----	----	----
Orbach	$\exp \left\{ -\frac{\Delta}{kT} \right\}$		$\exp \left\{ -\frac{\Delta}{kT} \right\}$	$\exp \left\{ -\frac{\Delta}{kT} \right\}$	$\exp \left\{ -\frac{\Delta}{kT} \right\}$	$\exp \left\{ -\frac{\Delta}{kT} \right\}$
Anharmonique	$T^7$		----	$\left(\frac{g\beta B}{\Delta}\right)^2 T^7$	$T^7$	$\left(\frac{g\beta B}{\Delta}\right)^2 T^7$

Table 2.1

Dépendance en température et champ magnétique des différents processus de relaxation spin-réseau.





### CHAPITRE III

#### Résonateur microonde

##### Résumé

Les résonateurs, quels qu'ils soient, peuvent être caractérisés par deux paramètres intrinsèques, le facteur de remplissage  $\eta$  et le facteur de qualité  $Q$ . Dans le cadre de la résonance magnétique, en irradiation continue et pulsée, ces paramètres doivent être déterminés de manière à optimiser le rapport signal sur bruit du spectromètre. Nous présentons les développements des calculs conduisant au choix de ces paramètres. Une attention particulière a été consacrée au "loop-gap", résonateur qui se prête bien à la RPE pulsée. Un nouveau système de couplage, permettant de relier ce résonateur à un guide d'onde, est proposé.

### III.1: CARACTERISATION D'UN RESONATEUR

Généralement pour utiliser un certain mode de résonance du résonateur, on s'attend à ce qu'il soit suffisamment isolé de tous les autres modes. Si cette condition est satisfaite, alors le mode qui nous intéresse peut être décrit comme un oscillateur harmonique amorti, entièrement caractérisé par

- 1) sa fréquence de résonance  $\omega_0$
- 2) son facteur de qualité  $Q$

En supposant que le système oscille à la fréquence de résonance, on peut définir le facteur de qualité par

$$Q = \frac{\omega * \text{Energie emmagasinée dans le résonateur}}{\text{Puissance dissipée dans le résonateur}} \quad \omega = \omega_0 \quad (\text{III.1})$$

Si de plus le système est adapté sans pertes de couplage avec le générateur et le détecteur, le facteur de qualité chargé  $Q_c$  vaut exactement la moitié du facteur de qualité non chargé  $Q$ . Pour éviter toute confusion dans cet exposé, nous faisons référence au facteur de qualité non chargé, à moins que le contraire ne soit expressément spécifié. Il est sous-entendu que pour un résonateur adapté, la puissance qui sort du système de couplage est égale à la puissance dissipée dans le résonateur.

$Q$  et  $\omega_0$  peuvent être déterminés expérimentalement, soit par la méthode impulsionnelle, soit par la méthode fréquentielle plus usuellement employée. Nous allons montrer qu'elles sont équivalentes et qu'elles sont reliées par une transformation de Fourier.

### A) Méthode impulsionnelle

Une courte impulsion d'irradiation de faible puissance de fréquence  $\omega$  est envoyée par le générateur sur le résonateur dont la fréquence de résonance  $\omega_0$  est proche de  $\omega$ . L'énergie accumulée durant l'impulsion par le résonateur est dissipée pour moitié dans le résonateur et pour l'autre moitié à l'extérieur de celui-ci. On observe le signal qui atteint le détecteur après l'impulsion en fonction du temps. En reprenant la définition du facteur de qualité et en tenant compte de l'énergie s'échappant par le système de couplage, on peut exprimer le bilan énergétique du résonateur à la fréquence de résonance

$$\frac{dU}{dt} + \frac{2\omega_0}{Q} U = 0 \quad (\text{III.2})$$

En détection de puissance (en supposant que la largeur de bande du détecteur soit suffisamment grande), la réponse  $P(t)$  est donnée par

$$P(t) = \exp\left(-\frac{2\omega_0 t}{Q}\right) \quad (\text{III.3})$$

En détection de phase, on observe un signal  $s(t)$  proportionnel à l'amplitude de la réponse  $h(t)$  sortant du résonateur ("ringing")

$$h(t) \sim \exp(i\omega_0 t) \exp\left(-\frac{\omega_0 t}{Q}\right) \quad (\text{III.4})$$

$$s(t) \sim \exp(i(\omega - \omega_0)t) \exp\left(-\frac{\omega_0 t}{Q}\right)$$

On définit un temps de "ringdown" du résonateur par

$$r_r = \frac{Q}{\omega_0} \quad (\text{III.5})$$

donné simplement par la décroissance de l'enveloppe du signal détecté. On en tire immédiatement la valeur de  $Q$ , lorsqu'on connaît celle de la fréquence de résonance. Cette dernière se détermine en supprimant le battement entre la référence de la détection de phase et le signal de "ringdown" du résonateur.

On remarque qu'une détection de puissance ne permet pas de déterminer avec précision la fréquence de résonance.

#### B) Méthode fréquentielle

On irradie continuellement le résonateur à la fréquence  $\omega$  en balayant celle-ci autour de la fréquence de résonance  $\omega_0$  du mode considéré. De cette manière on obtient en fonction de la fréquence, la puissance absorbée par le résonateur. En effet, hors résonance toute la puissance est réfléchiée à l'entrée du résonateur, alors qu'à la résonance toute la puissance y est dissipée.

Pour se convaincre de l'équivalence des deux méthodes, écrivons la fonction de transfert de puissance de la réponse impulsionnelle trouvée au paragraphe précédent, i.e. effectuons la transformée de Fourier de  $h(t)$  dans le domaine fréquentiel

$$H(\omega) = \int_0^{\infty} \exp(i\omega_0 t - \frac{t}{r_r}) \exp(-i\omega t) dt$$

$$\text{d'où} \quad H(\omega) = \frac{1}{r_r^{-1} + i(\omega - \omega_0)} \quad (\text{III.6})$$

la distribution en fréquence de la puissance émise par le résonateur lors

d'une excitation impulsionnelle est donc donnée par

$$|H(\omega)|^2 = \frac{1}{r_r^{-2} + (\omega - \omega_0)^2} \quad (\text{III.7})$$

Pour un spectromètre fonctionnant en transmission, on mesure directement cette fonction par la méthode fréquentielle. Dans le cas d'un spectromètre fonctionnant en réflexion, c'est la puissance qui ne peut pas pénétrer dans le résonateur que l'on mesure par cette méthode, soit

$$|H'(\omega)|^2 = \frac{1}{r_r^{-2}} \cdot \frac{1}{r_r^{-2} + (\omega - \omega_0)^2} \quad (\text{III.8})$$

On obtient alors la relation bien connue

$$Q = \frac{2\omega_0}{\Delta\omega} \quad (\text{III.9})$$

où  $\Delta\omega$  est la largeur en fréquence à mi-hauteur du spectre de puissance absorbée par le résonateur. Expérimentalement cependant, la puissance réfléchie est habituellement mesurée par un détecteur qui délivre un signal dont l'amplitude est proportionnelle à la racine carrée de la puissance de celui qu'on y introduit. En définissant  $\Delta\omega'$  comme la largeur à mi-hauteur du spectre de (puissance)<sup>1/2</sup> réfléchie par le résonateur, on détermine Q par

$$Q = \frac{2\omega_0}{3^{1/2} \Delta\omega'} \quad (\text{III.10})$$

Par conséquent, un mode de résonance d'un résonateur suffisamment isolé des autres peut être entièrement caractérisé par les deux paramètres  $\omega_0$  et Q.

### III.2: RESONATEUR EN RESONANCE MAGNETIQUE

En résonance magnétique on utilise des résonateurs afin d'amplifier  $\vec{B}_1$ , le champ magnétique oscillant, qui induit les transitions entre les différents niveaux d'énergie du système de spins. Nous allons chercher l'expression de ce champ magnétique en fonction des paramètres du résonateur. Le rendement des transitions est fonction de l'amplitude du champ magnétique  $\vec{B}_1$  dans l'échantillon et du volume de ce dernier. Pour obtenir de bons résultats, il faut qu'un maximum d'énergie magnétique et qu'un minimum d'énergie électrique se situent dans le volume de l'échantillon. Finalement seule une partie de l'énergie magnétique du résonateur sera utilisée pour exciter les spins. On quantifie cette proportion à l'aide de  $\eta$ , le facteur de remplissage défini comme suit

$$\eta = \frac{\int_{\text{éch}} B_1^2 dV}{\int_{\text{esp}} B_1^2 dV} \quad (\text{III.11})$$

où les intégrations portent respectivement sur le volume de l'échantillon (celui-ci remplissant au maximum la zone de  $B_1$  homogène) et sur le volume de tout l'espace. Pour exciter les spins il faut un champ magnétique  $\vec{B}_c$  tournant à la même fréquence que celle de la précession des spins. Dans les résonateurs considérés, le champ magnétique  $\vec{B}_1$  est polarisé linéairement dans une direction perpendiculaire au champ magnétique statique et oscille sinusoïdalement dans le temps. On montre facilement que

$$B_1 \sin(\omega_0 t) = B_c \exp(i\omega_0 t) + B_c \exp(-i\omega_0 t) \quad (\text{III.12})$$

avec  $B_c = \frac{B_1}{2}$

c'est à dire que l'oscillation sinusoïdale peut être décomposée en une somme de deux rotations de même fréquence, mais de sens opposés.

On en déduit finalement que la valeur moyenne de l'amplitude du champ magnétique d'excitation  $B_c$  sur l'échantillon est donnée par

$$\overline{B_c} = \frac{\overline{B_1}}{2} = \left( \frac{\eta}{4V_{\text{éch}}} \int_{\text{esp}} B_1^2 dV \right)^{1/2} \quad (\text{III.13})$$

qui, en introduisant la définition de Q, devient

$$\overline{B_c} = \left( \frac{\mu}{2V_{\text{éch}}\omega_0} \eta Q P_1 \right)^{1/2} \quad (\text{III.14})$$

Expérimentalement, on peut connaître  $\overline{B_c}$  à partir de la mesure de la durée d'une impulsion tournant la magnétisation résultante de  $90^\circ$ . On peut déterminer indirectement la valeur du paramètre géométrique  $\eta$  à l'aide de la relation ci-dessus si l'on connaît l'amplitude du champ magnétique  $\overline{B_c}$ . La principale incertitude réside dans la mesure de  $P_1$ , la puissance microonde incidente sur le résonateur, à cause des pertes du système de couplage.

#### A) Puissance du signal en RPE pulsée

Pour construire un spectromètre de résonance paramagnétique électronique pulsée, il est essentiel de connaître les paramètres qui permettent d'optimiser le rapport signal sur bruit de l'installation. C'est pourquoi nous allons établir l'expression de la puissance du signal induit par les spins juste après une impulsion de  $90^\circ$ .

La situation est donc la suivante:

- Le système des spins se trouve dans un état hors équilibre. La

magnétisation résultante  $\vec{M}$ , dans un élément de volume de l'échantillon, possède une composante longitudinale  $M_L$  selon le champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  et une composante transverse  $M_T$  dans un plan perpendiculaire.

- Son énergie magnétostatique est donnée par

$$U_M = - \vec{M} \cdot \vec{B} \quad (\text{III.15})$$

- Le mouvement de la magnétisation satisfait aux équations d'évolution de Bloch

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = - \gamma (\vec{M} \wedge \vec{B}) \quad (\text{III.16})$$

où l'on a supposé que  $T_1$  et  $T_2$  étaient très grands.

Abandonné à lui-même après l'impulsion microonde, le système aura tendance de retourner dans une position d'équilibre, en réémettant son surplus d'énergie magnétostatique sous forme d'énergie électromagnétique. Celle-ci sera dissipée ensuite dans les parois du résonateur par effet Joule, dans le système de détection (ou encore sur les phonons de l'échantillon). Par unité de temps, l'énergie cédée par la magnétisation d'un élément de volume  $\Delta V$  de l'échantillon vaut

$$P_{\text{ém}}(\Delta V) = - \frac{dU_M}{dt} = - \frac{d}{dt} (\vec{M} \cdot \vec{B}) \quad (\text{III.17})$$

Pour résoudre cette équation, donnant la puissance émise par les spins d'un élément de volume de l'échantillon, il faut connaître  $\vec{M}$  et  $\vec{B}$  en tout temps. Pour simplifier le problème, le mouvement de la magnétisation est décrit dans le référentiel qui précessionne autour de  $\vec{B}_0$  à la fréquence de Larmor des spins. Les grandeurs physiques sont mesurées dans ce référentiel dans un repère cartésien  $\vec{x}', \vec{y}', \vec{z}$  tel que la magnétisation transverse se



trouve selon  $-\bar{x}'$  et la champ magnétique statique selon  $\bar{z}$ .

En toute généralité on a  $\vec{M} = (0, M_c, M_l)$ . En écrivant les équations de Bloch, nous constatons que les variations au cours du temps de  $M_c$  et  $M_l$  induisent un champ magnétique  $\vec{B}_{cl}$ , dont seule la composante selon  $\bar{x}'$  est non-nulle. En effet, soit  $\vec{B}_{cl} = (B_{cl}, B_2, B_3)$ ; les équations de Bloch impliquent

$$0 = (M_l B_1 - M_c B_3)$$

$$\frac{dM_c}{dt} = \gamma M_l B_{cl} \quad (\text{III.18})$$

$$\frac{dM_l}{dt} = \gamma M_c B_{cl}$$

La première relation devant être vérifiée en tout temps, il vient que  $B_2 = B_3 = 0$ .

Nous sommes maintenant en mesure de calculer la puissance émise par la magnétisation  $\vec{M}$  de l'élément de volume d'échantillon  $\Delta V$

$$P_{\text{ém}}(\Delta V) = \frac{d}{dt} (0 \cdot B_{cl} + M_c \cdot 0 + M_l \cdot B_0) = B_0 \frac{dM_l}{dt} = \gamma B_0 M_c B_{cl} \quad (\text{III.19})$$

Pour la puissance émise par l'ensemble des spins il suffit d'intégrer sur le volume de l'échantillon. Ainsi

$$P_{\text{ém}} = \omega_0 \int_{\text{éch}} M_c B_{cl} dV \quad (\text{III.20})$$

Pour un système adapté, sans perte de couplage, à la résonance ( $\omega = \omega_0$ ) cette puissance est dissipée pour moitié dans le résonateur et pour l'autre moitié à l'extérieur. C'est un signal dépendant de cette dernière que le détecteur mesure.

$$\frac{1}{2} P_{\text{ém}} = P_{\text{détecteur}} = P_{\text{dissipée}} \quad (\text{III.21})$$

D'autre part, en combinant les définitions du facteur de remplissage  $\eta$  et du facteur de qualité  $Q$  du résonateur, il vient que

$$P_{\text{dissipée}} = \frac{\omega_0}{2Q\mu} \int_{\text{esp}} \bar{B}_{\text{ti}}^2 dV = \frac{\omega_0}{2Q\eta\mu} \int_{\text{éch}} \bar{B}_{\text{ti}}^2 dV \quad (\text{III.22})$$

Par conséquent, en comparant ce résultat avec l'expression de la puissance émise par le système de spins, il faut que

$$B_{\text{ti}} = \mu \eta Q M_{\text{t}} \quad (\text{III.23})$$

pour chaque élément de volume. En réintroduisant  $B_{\text{ti}}$  dans  $P_{\text{ém}}$

$$P_{\text{ém}} = \mu \eta Q \omega_0 \int_{\text{éch}} M_{\text{t}}^2 dV \quad (\text{III.24})$$

On peut remarquer que  $M_{\text{t}}$  étant une fonction du temps qui vaut  $M_0$  juste après l'impulsion microonde de  $90^\circ$ , et qui est nulle lorsque le système est retourné à l'équilibre, il en est de même de la puissance détectée.

Si l'on considère le signal initial après l'impulsion de  $90^\circ$  et que l'on suppose  $M_{\text{t}} = M_0$  dans tout l'échantillon, la puissance du signal détecté vaut

$$P_{\text{détecteur}}(0) = \frac{\mu}{2} \eta Q \omega_0 M_0^2 V_{\text{éch}} \quad (\text{III.25})$$

où  $V_{\text{éch}}$  est le volume de l'échantillon.

On peut encore introduire la susceptibilité magnétique  $\chi_0$  de l'échantillon car

$$|\vec{H}_0| = \frac{\chi_0 \omega_0}{\mu \gamma}$$

$$\text{d'où} \quad P_{\text{détecteur}}(0) = \frac{\eta Q}{2\mu} \omega_0^3 \left(\frac{\chi_0}{\gamma}\right)^2 V_{\text{éch}} \quad (\text{III.26})$$

Une situation rencontrée fréquemment en RPE (et quelquefois en RMN) est celle pour laquelle la largeur de la raie à étudier est beaucoup plus grande que  $\vec{B}_c$ , le champ magnétique d'irradiation. Dans ce cas l'amplitude du signal A est proportionnelle à  $\vec{B}_1$ , et

$$A = \left[ \left(\frac{\vec{B}_1}{2}\right)^2 P_{\text{détecteur}}(0) \right]^{1/2} = \frac{1}{2} \eta Q \omega_0 \left(\frac{\chi_0}{\gamma}\right) P_1^{1/2} \quad (\text{III.27})$$

le volume de l'échantillon n'apparaît plus explicitement contrairement à la puissance d'irradiation.

#### B) Puissance du signal en RPE continue

Bien qu'utilisant la même configuration expérimentale que la RPE pulsée, la RPE en régime d'irradiation microonde continue ne peut pas être décrite de la même manière. La cause principale réside dans la différence fondamentale suivante:

- En RPE pulsée on aimerait que  $B_c \gg \Delta B$ , où  $\Delta B$  est la largeur inhomogène de la raie de résonance. Cette condition n'est que rarement satisfaite dans les solides. En abandonnant l'idée d'effectuer des transformations de Fourier, on peut cependant travailler avec des champs magnétiques d'irradiation plus faibles, qui toutefois sont obligatoirement plus larges que la largeur homogène de la raie. En RPE continue, au contraire, on veut que  $B_c \ll \Delta B$ , c'est à dire que le champ d'irradiation  $B_c$  soit suffisamment faible pour ne pas saturer le système de spins. Ainsi la

rotation de la magnétisation engendrée par  $B_t$  (avec  $\omega_1 = \gamma B_t$ ) est très lente par rapport aux divers processus de relaxation ( $T_1$  et  $T_2$ ).

Reprenons les équations du mouvement du moment magnétique, dans le référentiel tournant, en présence du champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  dirigé selon  $z$ , et du champ magnétique d'excitation  $\vec{B}_t$  dirigé selon  $-\vec{x}'$ . Un champ magnétique  $\vec{B}_{t1}$ , qui s'oppose à  $\vec{B}_t$ , est induit par la magnétisation. Le processus de relaxation longitudinal est indispensable pour dissiper l'énergie et satisfaire ainsi les conditions de stationnarité du système de spins.

$$\frac{dM_t}{dt} = \gamma M_1 B_t - \frac{M_t}{T_2} \quad (\text{III.28})$$

$$\frac{dM_1}{dt} = -\gamma M_t (B_t - B_{t1}) - \frac{M_1 - M_0}{T_1}$$

La puissance absorbée par la magnétisation, au dépend de l'énergie électromagnétique du champ  $\vec{B}_t$ , égale à la puissance dissipée par  $T_1$  plus la puissance rayonnée par  $\vec{B}_{t1}$ , par unité de volume est donnée par

$$P_{abs}(\Delta V) = \frac{d}{dt} (\vec{M} \cdot \vec{B}) = \gamma M_t B_t B_0 = \omega_0 M_t B_t \quad (\text{III.29})$$

et pour tout l'échantillon

$$P_{abs} = \omega_0 \int_{\text{éch}} M_t B_t dV = \frac{\omega_0}{\mu} \int_{\text{éch}} \chi'' B_t^2 dV \quad (\text{III.30})$$

où  $\chi''$  est la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique, ou, autrement dit, la réponse déphasée de  $90^\circ$  à l'excitation du champ magnétique  $\vec{B}_t$ . Avec l'hypothèse que ce dernier soit homogène dans le volume de l'échantillon, on peut conclure, à l'aide des définitions de  $\eta$  et  $Q$ , que

la puissance absorbée par l'échantillon est donnée par

$$P_{abs} = \chi'' \eta Q P_i \quad (III.31)$$

Cette absorption provoque une modification de la quantité d'énergie dissipée dans le résonateur qui doit être faible comparativement à l'absorption sans résonance magnétique.

La puissance émise par l'échantillon, rayonnée par  $\vec{B}_{ci}$ , qui est maximum à la résonance, se calcule de manière analogue au cas pulsé. De l'équation II.6, avec la condition de résonance magnétique  $\Delta\omega = 0$ , la magnétisation transverse est donnée par

$$M_c = M_0 \omega_1 T_2 \quad (III.32)$$

en l'introduisant dans l'équation III.24, la puissance émise devient

$$P_{ém,CW} = \frac{1}{2} (\mu \gamma M_0)^2 \gamma^2 T_2^2 P_i \quad (III.33)$$

En introduisant la relation  $\mu \gamma M_0 T_2 = \chi_0 \omega_0 T_2$ , qui n'est rien d'autre que la composante imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité magnétique lorsque  $\Delta\omega = 0$ , on obtient

$$P_{ém,CW} = \frac{1}{2} (\chi'' \eta Q)^2 P_i \quad (III.34)$$

La puissance du signal qui atteint le détecteur est égale à la moitié de la puissance émise par le système des spins, car l'autre moitié du signal doit être dissipée dans le résonateur même. D'où

$$P_{dét,CW} = \left( \frac{1}{2} \chi'' \eta Q \right)^2 P_i \quad (III.35)$$

En résonance paramagnétique électronique, on mesure à l'aide d'une diode ou d'un mixer la puissance réfléchiée par le résonateur. Traitons séparément ces deux types de détecteurs.

a) Une diode se comporte idéalement comme un voltmètre, c'est à dire qu'elle ne prélève (n'absorbe) idéalement pas de puissance dans le circuit microonde. En d'autres termes, son impédance d'entrée est très élevée. On vérifie facilement cette assertion en chargeant la diode à 50 Ohms: On constate alors que le facteur de qualité du spectromètre diminue, signe de pertes supplémentaires. La puissance microonde réfléchiée par le résonateur n'est donc, en principe, pas absorbée par le détecteur, mais par différents éléments, tels que les isolateurs disposés ailleurs dans le circuit, après avoir subi une réflexion dans le bras contenant la diode de détection. Donc au niveau de la diode, on est en présence d'ondes partiellement stationnaires.

Dans le régime de basse puissance (microwatts) la diode fournit un courant  $I$ , dans une impédance élevée (qui n'est pas définie), proportionnel au carré de la tension, donc proportionnel à la puissance des microondes ("square-law detector"). Dans cette situation Feher (Feher 1957) a établi que la sensibilité de la détection était optimisée lorsque le VSWR sur le résonateur était égal à  $2 \pm 3^{1/2}$  ( $\pm$  pour le sur/sous couplage).

Dans le régime de haute puissance (milliwatts-watts), la diode fournit un courant  $I$  qui cette fois est proportionnel à la tension microonde  $E_r$  ("linear detector") en provenance du résonateur. La sensibilité de la détection est optimisée cette fois lorsque le VSWR = 1.

On peut noter que les diodes sont généralement utilisées en RPE dans leur régime linéaire.

b) Le Mixer, en détection homodyne (i.e. le signal à détecter possède la même fréquence que le signal de référence), fournit une réponse en courant proportionnelle à la phase relative des deux signaux et à leur tension.

$$V_{\text{sortie}} = V_1 V_2 \exp((\omega_1 - \omega_2)t + (\phi_1 - \phi_2)) \quad (\text{III.36})$$

Le déphasage du signal provenant du résonateur, dû au système des spins, se trouve à partir des équations de Bloch et est donné par

$$\Phi = \arctg\left(\frac{\chi'}{\chi''}\right) = \arctg(T_2 \Delta\omega) \quad (\text{III.37})$$

Il ne dépend ni de  $\chi'$ , ni de  $\chi''$ , ni du produit  $\eta Q$ , ni de la puissance incidente. Par contre le déphasage dépend de la position dans la raie de résonance. Pour un spectromètre de RPE pulsée, la position dans la raie est fixée. La puissance du signal que délivrera le mixer sera donc proportionnelle à la puissance provenant du résonateur. Ce type de détection est donc comparable à celui d'une diode de détection fonctionnant dans son régime linéaire.

### III.3: CHOIX D'UN RESONATEUR

Dans un système adapté, la puissance du bruit à la sortie d'un détecteur muni d'un filtre passe-bas de largeur  $\Delta f \ll \omega_0/Q$  est indépendante des caractéristiques du résonateur et est donnée par

$$P_{\text{bruit}} = F k T \Delta f \quad (\text{III.38})$$

où  $F$  est la figure de bruit du système de détection,  $k$  la constante de Boltzman et  $T$  la température du résonateur.

En supposant que le volume de l'échantillon  $V_{\text{éch}}$  et la fréquence du mode de résonance soient prédéterminés, les paramètres du résonateur à choisir pour optimiser le rapport signal sur bruit de l'installation sont le facteur de remplissage  $\eta$  de l'échantillon dans le résonateur et le facteur de qualité  $Q$  de ce dernier. Dans les expériences de RPE continue, l'unique condition pour y parvenir est de maximaliser le produit  $\eta Q$  comme le montre l'Eq.(III.35). En RPE pulsée, par contre, il faut en plus imposer une limite maximum au facteur de qualité  $Q$  afin que le temps de "ringdown"  $\tau_r$  du résonateur soit minimum. Il faut donc autant que possible trouver un résonateur dont la structure permette au facteur de remplissage  $\eta$  de s'approcher de l'unité. De cette manière, on peut diminuer  $Q$  sans toutefois altérer le produit  $\eta Q$ .

#### A) Inventaire des résonateurs microondes

Les cavités rectangulaires et cylindriques possèdent un  $Q$  élevé (10-20000). Le facteur de remplissage par contre est très petit ( $\eta \sim 0,01$ ).



Ce type de résonateur est donc à éviter pour une installation de RPE pulsée. Johansson et al. (Johansson et al. 1974) ont décrit un résonateur à ruban équilibré ("Stripline") que Mims (Mims 1974) a utilisé en transmission pour une manipulation de RPE pulsée. Ce résonateur a retenu toute notre attention vu son faible  $Q$  ( $Q \sim 100$ ) et son relativement bon facteur de remplissage pour les poudres ( $\eta \sim 0,2$ ). Son utilisation en transmission ne nous semble pas être une solution optimale, en raison de la perte d'un facteur de 6 dB sur le rapport signal sur bruit, en comparaison d'un résonateur fonctionnant en réflexion. La construction de ce résonateur est extrêmement simple et présente l'avantage d'être compacte. En effet, il peut être logé au fond d'un cryostat dont le diamètre est de 20 mm. Les seuls griefs que l'on peut retenir contre lui sont sa géométrie rectangulaire et l'inhomogénéité du champ magnétique  $\vec{B}_1$  le long du résonateur. Le mode de résonance s'établit de la manière suivante:

- les lignes de champ magnétique  $\vec{B}_1$  tournent transversalement autour de la plaque résonante;
- les lignes de champ électrique  $\vec{E}_1$  circulent du coupleur vers l'extrémité de la plaque résonante, et de l'autre extrémité vers les parois d'écrantage.

Cette géométrie embarrassante peut être évitée en utilisant un "Slotted-Tube Resonator" (Schneider et Dullekopf 1977, Mehring et Freysoldt 1980), qui en fait est l'analogue à symétrie cylindrique du "Stripline Resonator". Les éléments de ce résonateur sont deux plaques rectangulaires incurvées l'une en face de l'autre. Les lignes de champ magnétique tournent autour de chaque plaque tandis que les lignes de champ électrique sont confinées principalement vers les extrémités des plaques.

Dans cette structure l'inhomogénéité axiale du champ magnétique demeure, ce qui limite la valeur du facteur de remplissage  $\eta$ .

Un excellent facteur de remplissage combiné à un facteur de qualité modéré caractérisent un résonateur dont l'appellation change d'un auteur à l'autre. Il s'agit du "(n)loop-(m)gap" (Froncisz and Hyde 1982, Wood et al. 1984) précédemment nommé: "Line Resonator" dans sa version à symétrie rectangulaire à 2 "gaps" (Reichert et Townsend 1965) et "Split-Ring Resonator" dans sa version à un seul "gap" (Hardy et Whitehead 1981).

Sa forme de base a été développée et étudiée dans le cadre de la construction des magnétrons (Collins 1948). Nous nous sommes volontairement limité à l'étude du résonateur "(1)loop-(2)gaps", les autres stuctures pour n et m différents de 1 n'apportant rien de fondamentalement différent.

### III.4: LE RESONATEUR "LOOP-GAP"

Un schéma de la structure résonante telle que nous l'avons utilisée est montré, sans l'écran, à la Fig.(3.1). Les dimensions sont regroupées dans la Table 3.1 .

L'élément inductif du résonateur est créé par la spire unique très large qui est formée par les deux coques cylindriques. L'élément capacitif est constitué par les deux fentes ("gaps") qui séparent les deux coques cylindriques. On peut assimiler ces fentes à des condensateurs dont les armatures seraient les bords des coques.

Dans les limites d'un écran de rayon infini et d'un résonateur de longueur infinie, on peut calculer à partir des équations de Maxwell les champs magnétique et électrique dans la structure qui nous intéresse pour une fréquence donnée. Le calcul complet est explicité dans l'annexe I. Le résultat est le suivant

$$E_z = 0$$

$$E_r(r, \varphi) = - \frac{2B_1}{(\epsilon\mu)^{1/2}} \frac{J'_0(ka)}{kr} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_{2n}(kr)}{J'_{2n}(ka)} \frac{\sin(2n\psi)}{2n\psi} 2n \sin(2n\varphi)$$

$$E_\varphi(r, \varphi) = - \frac{B_1}{(\epsilon\mu)^{1/2}} (J'_0(kr) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J'_{2n}(kr)}{J'_{2n}(ka)} \frac{\sin(2n\psi)}{2n\psi} \cos(2n\varphi))$$

$$B_r = B_\varphi = 0 \quad (III.39)$$

$$B_z(r, \varphi) = B_1 (J_0(kr) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_{2n}(kr)}{J_{2n}(ka)} \frac{\sin(2n\psi)}{2n\psi} \cos(2n\varphi))$$

où  $k$  est le nombre d'onde,  $a$  le rayon du résonateur,  $\psi$  l'angle d'ouverture

de la fente,  $J_n(kr)$  la fonction de Bessel d'ordre  $n$  et  $B_1$  la valeur du champ magnétique sur l'axe du résonateur. Le calcul numérique de ces expressions montre que l'homogénéité du champ magnétique  $\vec{B}_1$  dans tout le volume de l'échantillon est excellente, les variations étant inférieures à 1 %.

En RPE un des problèmes principaux est la détérioration du facteur de qualité du résonateur par l'introduction d'un échantillon à forte constante diélectrique. On essaie donc de minimiser le recouvrement du champ électrique avec celui-ci. Dans le cas d'un résonateur "loop-gap" nous avons calculé la distribution du champ électrique dans la structure résonante et reporté les courbes représentant l'ensemble des points d'égale énergie du champ électrique. Le résultat, pour les valeurs des paramètres recueillis dans la Table 3.1, est donné par la Fig.(3.2). Les courbes d'isointensité montrent que

a) tout comme dans une cavité cylindrique, le champ électrique est nul au centre du volume à disposition de l'échantillon et qu'il croît de façon monotone lorsqu'on s'en éloigne. On peut noter que la proportion d'énergie du champ électrique en dehors des "gaps" est de l'ordre de 1 %.

b) Les pertes diélectriques ne sont importantes qu'à proximité des "gaps". Pour éliminer en grande partie ce problème, il suffit d'occuper ce volume avec des cales en forme de "T", en teflon (faible constante diélectrique de  $\sim 2,1$ ) par exemple, qui permettent en outre de maintenir la distance constante entre les deux pièces du résonateur. Ce moyen est d'autant plus indispensable pour les manipulations en haute pression hydrostatique, car les cales empêchent le gaz compresseur d'occuper le volume des "gaps", et ainsi, restreignent les variations de fréquence de résonance du résonateur provoquées par la dépendance en pression de la constante diélectrique du gaz.

Si on se limite à une estimation de la variation du produit  $\eta Q$ , sans

tenir compte de la distortion du profil de  $\vec{B}_1$  et de la désadaptation du résonateur, lorsqu'on introduit un échantillon, il est intéressant de comparer le "loop-gap" avec une cavité cylindrique. Dans le "loop-gap" les valeurs que prend le champ électrique loin des "gaps" sont essentiellement les mêmes que dans une cavité cylindrique dont la valeur de  $B_1$  sur l'axe est identique. Cela se justifie par le fait que dans la sommation de l'équation (III.39c), le premier terme correspond à l'unique terme de l'expression du champ électrique dans la cavité cylindrique. Les pertes diélectriques dans l'échantillon seront en premier ordre d'approximation similaires. La comparaison doit être effectuée à valeur constante du produit  $\eta Q P_1$ , avec le même  $B_1$  pour une expérience pulsée ou avec la même puissance de signal pour une expérience en irradiation continue. Si pour des pertes diélectriques ou magnétiques dans l'échantillon faibles en comparaison des pertes ohmiques du résonateur, i.e.

$$(\eta Q_{\text{perte}})^{-1} \ll (\eta Q)^{-1} \quad (\text{III.40})$$

on effectue un développement de Mac-Laurin en puissance de  $1/\eta Q_{\text{perte}}$ , on trouve au premier ordre que la variation de  $\eta Q$  est donnée par

$$\Delta(\eta Q) = - \frac{1}{\eta Q_{\text{perte}}} (\eta Q)^2 \quad (\text{III.41})$$

$$\text{où} \quad \frac{1}{\eta Q_{\text{perte}}} = \begin{cases} \chi'' \\ \epsilon'' \end{cases} \quad \text{si absorption} \quad \begin{cases} \text{magnétique} \\ \text{diélectrique} \end{cases}$$

où  $\chi''$  et  $\epsilon''$  sont des constantes indépendantes (au premier ordre) de la structure du résonateur considéré. Il s'ensuit qu'une cavité cylindrique et un résonateur "loop-gap" supporte la même détérioration du paramètre  $\eta Q$

lorsque ce dernier est initialement le même.

#### A) Système de couplage

Jusqu'à présent le système de couplage qui relie le résonateur à la ligne de transmission était considéré comme idéal, c'est à dire sans pertes et parfaitement adapté. En pratique, le résonateur loop-gap est couplé par une boucle inductive faite avec l'extrémité de l'âme centrale du câble coaxial (Hardy et Whitehead 1981). La variation du taux de couplage est obtenue en modifiant la distance séparant la boucle et le résonateur. L'avantage principal de ce montage est sa compacité mécanique. Nous avons pu en effet utiliser un cryostat à flux d'hélium dont le diamètre intérieur est de 20 mm seulement pour effectuer nos mesures à basse température. Les pertes de puissance dans ce type de coupleur étant considérables, elles diminuent l'amplitude du champ magnétique d'irradiation  $\vec{B}_1$  d'une part et le rapport signal sur bruit d'autre part. Augmenter la puissance de la source de 100 W à 200 W serait un moyen très cher (pour les microondes en bande X) de surmonter les pertes typiques de 3 dB dans une ligne coaxial en inox de 500 mm, telle qu'on utilise pour parvenir au résonateur placé au fond du cryostat (voir Fig.(3.3)). Une première solution consiste à se rapprocher au maximum du résonateur avec un guide d'onde, ce qui exige un cryostat de diamètre intérieur plus grand. Le couplage est réalisé à l'aide d'une petite antenne composée par une boucle capable de tourner devant le résonateur et par une tige fixée dans le guide d'onde à un quart de longueur d'onde de son extrémité, endroit où le champ électrique est maximum (van Ormondt 1985). Pour améliorer le système de couplage il est avantageux de supprimer la boucle inductive, car son facteur de qualité a une valeur finie qui diminue le produit  $\eta Q$  de la structure du résonateur

entier.

Nous avons trouvé qu'un résonateur loop-gap peut être couplé à un guide d'onde par un coupleur de Gordon (Gordon 1961, Isaacson 1976). Comme la Fig.(3.4) le montre, le résonateur est centré dans une section rectangulaire du guide d'onde dont la largeur a été réduite pour augmenter sa fréquence de coupure. Dans cette extrémité de guide, les microondes ne peuvent plus se propager mais subissent une atténuation exponentielle en fonction de la distance. La largeur du guide d'onde à cet endroit a été calculée de sorte que lorsqu'il est rempli de teflon ( $\epsilon=2,1$ ), les ondes peuvent se propager de la même manière que dans un guide d'onde aux dimensions normales, mais vide. En bande X, les dimensions standard sont  $1,02 \times 2,29$  cm, ce qui correspond à une fréquence de coupure de 6,5 GHz. Afin de disposer d'un couplage variable, on permet à un "patin" en teflon de coulisser longitudinalement dans la partie rétrécie. De cette manière le mode évanescent qui a lieu derrière la pièce en teflon sera plus ou moins éloigné du résonateur. Il faut que cette distance puisse être variée de zéro jusqu'à un quart de longueur d'onde. Le fond du guide d'onde devrait être distant d'au moins une demi longueur d'onde du résonateur, pour ne pas trop altérer le Q de celui-ci. Pour d'autres valeurs données à ces distances, il se peut que d'autres modes de résonance soient excités.

#### B) Tests expérimentaux

Nous avons mesuré la valeur du facteur de qualité Q de notre résonateur "loop-gap" en déterminant

a) le rapport de la fréquence de résonance du mode sur la largeur à mi-hauteur du pic d'absorption microonde  $\Delta\omega'$ , à l'aide d'un détecteur dont le signal de sortie est proportionnel à la racine carrée de celui d'entrée

(diode Philips PM 7520 NR 1515, dans son régime linéaire);

b) le temps de "ringdown"  $\tau_r$  à l'aide d'un détecteur de phase ("Mixer" Watkins-Johnson WJ-M14A).

Les caractéristiques du résonateur sont résumées par la Table 3.1. Les valeurs expérimentales pour des températures du résonateur de 4,2, 77 et 300 kelvins sont regroupées dans la Table 3.2. On constate que les deux méthodes de mesures donnent les mêmes valeurs de Q avec une marge de 10 %. La diminution du facteur de qualité lorsque la température augmente s'explique par l'augmentation de la résistivité électrique dans les parois métalliques du résonateur, ce qui a pour conséquences que les pertes ohmiques sur leur surface deviennent plus importantes.

Pour trouver  $\eta$  à partir de l'équation III.14, on doit mesurer le champ magnétique  $B_1$  et la puissance incidente  $P_1$ . La valeur de  $B_1/2$  peut être déduite de l'incrément en durée  $2\tau$  de la première impulsion microonde pour que la phase de l'écho de Hahn soit modifiée de  $180^\circ$ . Pour effectuer cette mesure, il faut travailler sur une raie dont la largeur est plus faible que l'amplitude du champ magnétique  $B_1$  d'irradiation et que cette raie appartienne au spectre bien résolu d'un spin S (pour lequel le formalisme du spin effectif 1/2 s'applique sans problèmes). La relation entre  $B_1/2$  et  $\tau$  est donnée par

$$\frac{1}{2} B_1 = \frac{\pi}{\gamma \tau (2S+1)} \quad (\text{III.42})$$

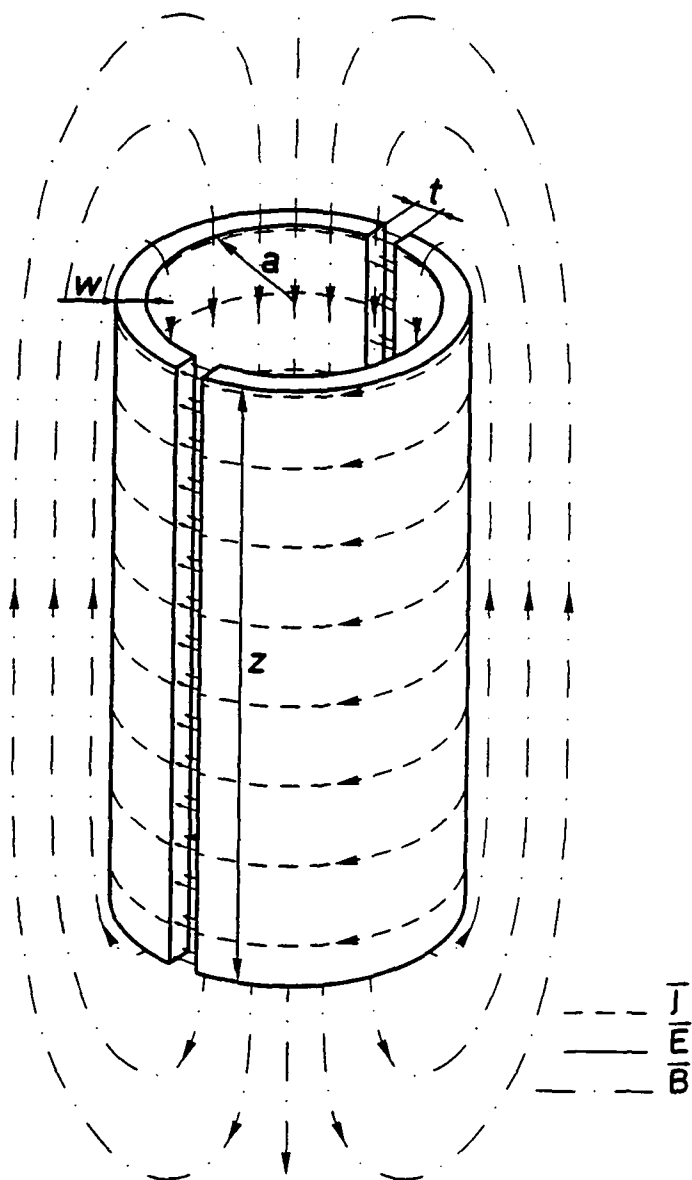
Pour une puissance atteignant le coupleur estimée à 20 dBm, nous avons trouvé  $\tau = 30$  ns pour du  $\text{Mn}^{2+}$  dans le monocristal de  $\text{MgO}$  ( $S=5/2$ ). On en déduit alors que  $B_1 = 1$  gauss et, à l'aide de l'équation III.14, que le facteur de remplissage vaut  $\eta = 0,6$ . Les différences entre les valeurs expérimentales  $\eta = 0,6$ ,  $Q = 500$  et les valeurs théoriques estimées à  $\eta = 0,8$ ,  $Q = 1400$  (Hardy et Whitehead 1981) sont sûrement dues, d'une part



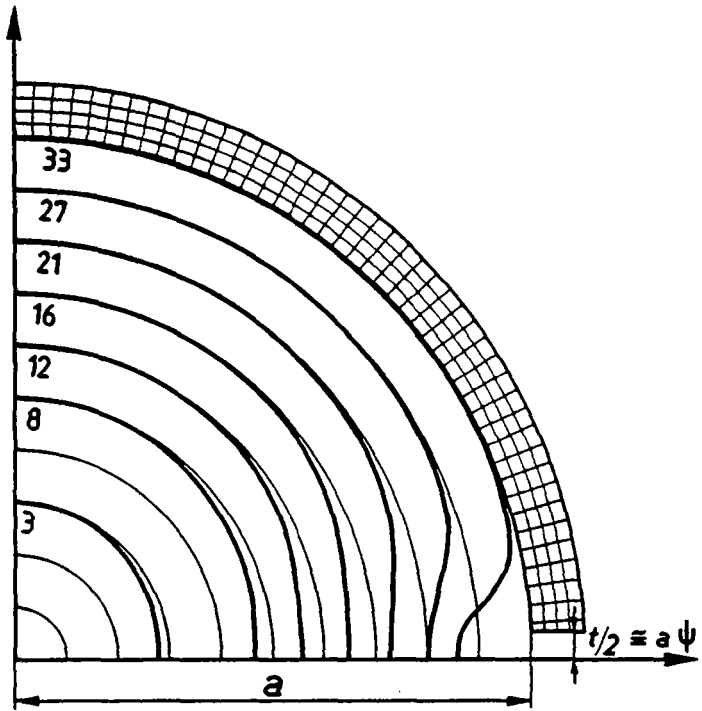
à l'approximation qui est faite dans le calcul de  $\eta$  pour lequel on ne tient pas compte des effets d'extrémités, d'autre part aux pertes dans le système de couplage et celles dues à l'oxydation des surfaces du résonateur qui altèrent la valeur de  $Q$ .

Pour une cavité cylindrique  $TE_{101}$  dont le facteur de remplissage déterminé par le calcul est  $\eta = 0,01$  et le facteur de qualité mesuré est  $Q = 20000$ , le produit  $\eta Q$  est de l'ordre de 200. Par conséquent, même en RPE continue à température ambiante, le résonateur "loop-gap" avec  $\eta Q = 300$  est plus avantageux; cet avantage croît encore lorsqu'on travaille à des températures de plus en plus basses. De l'équation III.35, pour les valeurs citées ci-dessus, on s'attend à une amélioration du rapport signal sur bruit de 3,5 dB pour le "loop-gap" couplé avec un coupleur de Gordon. Expérimentalement, on a observé 4 dB à l'aide du "pitch" standard Varian  $3 \cdot 10^{15}$  centres.

En ce qui concerne le système de couplage, nous avons réalisé une comparaison entre le coupleur de Gordon et la boucle inductive formée au bout d'une ligne coaxiale de 500 mm de long en acier inoxydable. Dans une expérience de RPE continue, le coupleur de Gordon améliore le signal d'un facteur 7 dB, à puissance de générateur constante. En régime pulsé, nous avons comparé à 77 kelvins les échos optimisés du  $MgO:Cr^{3+}$ . Dans ce cas le champ magnétique microonde  $B_1$  est plus grand que la largeur de raie inhomogène; la relation III.26 doit donc être valable. Nous avons trouvé que le coupleur de Gordon améliorait le signal d'un facteur 4 dB. Il s'ensuit que les pertes dans la ligne coaxiale et dans la boucle sont d'environ 4 dB, ce qui est en bon accord avec la valeur estimée de 3 dB.



**Figure 3.1:** Schéma de la configuration des champ magnétique  $\vec{B}$ , électrique  $\vec{E}$  et de densité de courant  $\vec{J}$  dans la structure résonante "(1)loop-2(gap)". Les dimensions  $w$ ,  $a$ ,  $t$  et  $Z$  sont spécifiées dans la Table 3.1.



**Figure 3.2:** Distribution de la densité d'énergie du champ électrique dans un quart de résonateur "loop-gap" en utilisant les valeurs pour  $a$  et  $t$  de la Table 3.1. Les courbes foncées représentent les isodensités.

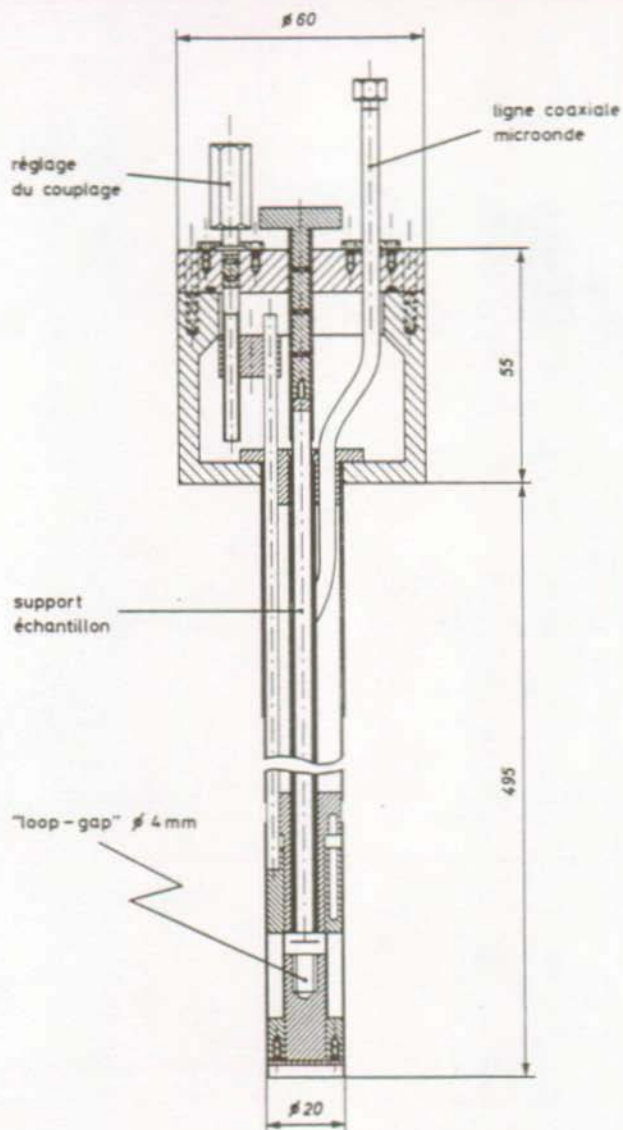


Figure 3.3: Plan de construction de la tête de mesure de RPE pulsée. Cette pièce est plongée dans un cryostat de 20 mm de diamètre intérieur. L'échantillon peut être changé en cours de manipulation. Le couplage est variable.

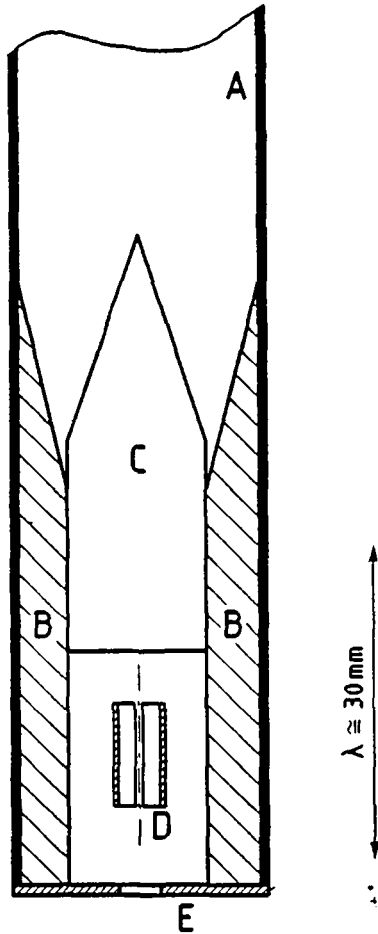


Figure 3.4: Section transverse du système de couplage de Gordon. A, guide d'onde: B, pièces de métal: C, patin en teflon: D, résonateur "loop-gap": E, paroi terminale par laquelle on insert l'échantillon.

Table 3.1: Dimensions et propriétés du résonateur "loop-gap".

rayon intérieur du résonateur	$a = 2 \text{ mm}$
longueur du résonateur	$Z = 10 \text{ mm}$
épaisseur du résonateur	$w = 0,2 \text{ mm}$
largeur des espaces ("gaps")	$t = 0,2 \text{ mm}$
rayon de l'écran	$R = 5 \text{ mm}$
épaisseur de peau (argent)	$\delta = 0,66 \text{ } \mu\text{m}$
nombre d'onde de résonance	$k = 1,93 \text{ cm}^{-1}$
facteur de remplissage théorique	$\eta = 0,8$
facteur de qualité expérimental	$Q = 500$

Table 3.2: Facteur de qualité du résonateur "loop-gap", déterminé dans le domaine du temps selon l'Eq.(III.5) et dans le domaine fréquentiel selon l'Eq.(III.10)

T [K]	$\omega_0/2\pi$ [GHz]	$\tau_T$	$\Delta\omega'$ [MHz]	Q Eq.(III.5)	Q Eq.(III.10)
4.2	9,1	27	7	1450	1500
77	10,1	15	12	950	970
293	9,7	7,5	24	460	470

## CHAPITRE IV

### Conception d'un spectromètre de RPE pulsée

#### Résumé

A partir de composants microondes disponibles dans le commerce, nous avons construit un spectromètre de résonance paramagnétique électronique pulsée en bande X, fonctionnant en détection homodyne. La description des critères de sélection des divers éléments de construction, ainsi que l'analyse des performances du spectromètre sont données dans ce chapitre.

#### IV.1: POSITION DU PROBLEME

La spectrométrie par résonance des spins électroniques est une technique classique, relativement bien connue dans son utilisation dans le domaine fréquentiel (irradiation continue et balayage du champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ ). Son développement dans le domaine temporel a été beaucoup plus fastidieux, étant donné les problèmes techniques causés par la rapidité des phénomènes qui lui sont liés. On peut noter, à titre d'exemple, qu'en résonance magnétique nucléaire, la méthode temporelle est de nos jours d'un emploi très courant, ceci grâce à une vitesse 1000 fois moins rapide que dans le cas électronique (facteur égal au rapport des masses du proton et de l'électron). Avec l'apparition dans le commerce d'interrupteurs hyperfréquences très rapide à semiconducteur, l'essor de la spectroscopie de spins électroniques dans le domaine temporel a pu commencer.

Différentes options de construction ont dû être analysées afin d'obtenir des performances optimum de notre appareil. Parmi celle-ci on trouve:

- Le choix du type de spectromètre (transmission, réflexion, absorption, etc.);
- le choix du type de détection (homodyne, hétérodyne, puissance, etc.);
- le choix de la source microonde (klystron, magnétron, maser, etc.);
- le choix du résonateur (cavité, "lumped circuit", hélice, etc.).

De tous ces facteurs, c'est le choix du résonateur qui a principalement retenu notre attention. Cette part prépondérante qu'on lui attribue se justifie par les exigences différentes de la méthode pulsée par rapport à la méthode d'irradiation continue bien connue. Nous lui avons



donc consacré un chapitre particulier (chapitre III).

Résumons les caractéristiques attendues pour le bon fonctionnement de notre spectromètre:

- 1) la durée des impulsions microondes doit être beaucoup plus courte que  $T_1$  et  $T_2$ ;
- 2) la puissance microonde disponible doit être suffisante pour tourner la magnétisation résultante  $\vec{M}$  de  $180^\circ$  durant une impulsion;
- 3) le temps mort de l'installation après une impulsion doit être minimum;
- 4) pour avoir la possibilité de satisfaire le premier point de cette énumération dans le cadre de la physique du solide, il faut prévoir de pouvoir travailler en dessous de 77 K, la température de l'azote liquide;
- 5) un rapport signal sur bruit comparable à celui d'un spectromètre en irradiation continue est finalement demandé.

En RPE continue le signal détecté est intégré à la sortie de l'amplificateur "lock-in" pendant le temps  $t$ , afin d'augmenter le rapport signal sur bruit proportionnellement à  $t^{1/2}$ . Il lui faut donc le temps  $t$  pour acquérir un point du spectre que l'on veut mesurer. En RPE pulsée, le temps qui s'écoule entre deux mesures consécutives est typiquement de l'ordre de  $5 T_1$ . De cette manière, on considère que le système de spins a eu le temps de retourner dans son état d'équilibre en échangeant son énergie avec le réseau. Si l'on part du principe qu'il faut le même temps pour enregistrer un spectre dans les deux cas, alors on en déduit qu'en RPE pulsée le signal doit être accumulé  $n$  fois, avec  $n = \frac{t}{5T_1}$ . Le rapport signal sur bruit est amélioré d'un facteur  $n^{1/2}$ .

La mesure est effectuée de la manière suivante: Un "sample and hold" rapide prend la tension du signal transitoire à l'instant considéré et la maintient avec un amortissement dont la constante de temps est courte. Un deuxième "sample and hold", plus lent, mais dont le maintien de la tension

est plus long, reprend la valeur consignée et la conserve sous forme analogique pendant qu'un convertisseur analogique-digital (A/D) transforme le signal sur 10 bits. On accède via une carte d'interface GPIO à un mini-ordinateur HP9816S pour y effectuer l'accumulation et le traitement des données.

Toute l'installation est pilotée par un générateur d'impulsions entièrement construit au laboratoire. Ces caractéristiques sont les suivantes:

- le taux de répétitions peut être varié de  $10^{-2}$  Hz à  $10^5$  Hz;
- la durée des impulsions est réglable de 20 ns à 100  $\mu$ s; la première impulsion, qui peut servir d'impulsion de saturation, peut être prolongée jusqu'à 100 ms;
- la longueur des impulsions est commandée analogiquement, alors que les délais les séparant sont déterminés numériquement, les réglages fins étant néanmoins effectués analogiquement;
- les balayages temporels consistent d'un nombre de pas pouvant varier de 0 à 255 (compteur 8 bits) et dont la longueur peut être sélectionnée de 10 ns à 4095 ms (compteur 14 bits combiné à 5 puissances de 10);
- différents composants ne réagissant pas avec la même célérité, mais devant être enclanchés ou déclanchés simultanément, ont rendu nécessaire la construction de deux canaux parallèles d'impulsions de longueurs différentes permettant l'introduction de délais relatifs les uns par rapport aux autres;
- le générateur fournit une impulsion dite de détection qui permet de synchroniser la conversion A/D effectuée par le "sample and hold";
- le générateur peut être asservi à l'ordinateur (via le "sample and hold"), facultativement;
- la limitation inférieure de la durée des impulsions de 20 ns est imposée par l'utilisation de la logique TTL dans le générateur.

#### IV.2: LA SOURCE

Le critère principal pour choisir la source d'impulsions microondes est la puissance qu'elle est capable de fournir. Plusieurs solutions sont envisageables:

- 1) le magnétron, particulièrement bien adapté pour une source pulsée de haute puissance;
- 2) un klystron amplifié par un "Traveling Wave Tube" (TWT). La puissance de sortie d'un klystron est typiquement de l'ordre de 1 watt, ce qui malheureusement est insuffisant pour une expérience de RPE pulsée dans les solides. Il faut donc amplifier ce générateur jusque dans la gamme requise de 100 W à 1 kW à l'aide du TWT;
- 3) un générateur "solid-state" amplifié par un TWT.

C'est finalement cette dernière solution qui a été retenue car son coût était considérablement moins élevé que les autres. La source proprement dite est un oscillateur à effet "Gun" Sivers Lab. PM7022X, délivrant une puissance microonde de 10 mW entre 8 et 12,4 GHz. On peut noter en passant que cette plage de fréquence très large a été utile lors du développement des résonateurs. Tout comme le klystron, cette source fournit une puissance microonde continue. On utilise des composants électroniques tels que les "PIN diodes", les "switchguides", ou encore les "mixers" pour ne laisser passer que des impulsions très courtes. Les "mixers" Watkins-Johnson WJ-M14A permettent des temps de montée et de descente des flancs des impulsions plus courts que 1 ns, accompagnés d'un rapport ON/OFF relativement modeste de 25 dB. En inversant le courant de modulation, la phase des microondes est tournée de 180°. Les "PIN diodes" HP33144A de Hewlett Packard sont des interrupteurs rapides (temps de montée et de descente de 5 ns) qui présentent une isolation exceptionnelle de 80

dB. Elles sont commandées par les "switch drivers" HP33190B compatibles TTL. Ces deux types d'interrupteurs ne supportent malheureusement pas de grandes puissances. En régime pulsé, le "mixer" supporte 200 mW à son entrée tandis que la "PIN diode" fonctionne encore à 10 W. On résoud en partie le problème en utilisant des "PIN diodes" HP33134A qui supportent jusqu'à 75 W en régime pulsé, avec une isolation de 80 dB. Le temps de montée et de descente de ces composants est de 50 à 100 ns. Pour les puissances plus élevées, seuls les "switchguides" sont susceptibles d'être utilisés sans dommages. Ceux de Microwave Associates MA8322-1X9.1 sont capables de fonctionner jusqu'à 1 kW avec de longs temps de montée et de descente de 500 ns et une faible isolation de 25 dB.

Un "Traveling Wave Tube" Varian VZX6983GIJ permet d'amplifier les microondes par un facteur de 47,6 dB jusqu'au niveau de saturation de 450 W. La puissance du bruit du TWT est de 100 mW. C'est pour isoler ce dernier durant la mesure dans le bras de détection du spectromètre que l'on est obligé d'introduire un interrupteur dans la partie haute puissance du bras de la source d'émission.

Nous pouvons résumer la description de la source pulsée par le schéma présenté à la Fig.(4.1).

#### IV.3: LA DETECTION

Les critères pour effectuer le choix du système de détection d'une installation de résonance continue ou pulsée en bande X ne sont pas les mêmes.

En RPE continue la cohérence temporelle du bruit de la source microonde et du signal des spins est le problème à considérer. On donnera donc la préférence à des sources à faible niveau de bruit et des systèmes de détection capables de supprimer le bruit de la source. Feher (Feher 1957) a montré que pour une source klystron, la détection superhétérodyne était 4 fois plus sensible que la détection homodyne, qui elle-même surpassait largement la détection de diode. Les détections homodyne et superhétérodyne sont toutes deux basées sur l'usage de mélangeurs équilibrés ("balanced mixer") qui par leur construction suppriment le bruit de la source.

En RPE pulsée, le problème de la cohérence de la source et du signal est écarté, car on ne détecte pas le FID ou l'écho en même temps que l'émission des impulsions microondes. Pour détecter un signal transitoire du système de spins électroniques il faut tout d'abord que la bande passante du détecteur soit suffisamment large. Typiquement on désire une résolution de 10 ns, ce qui correspond à une bande passante de 100 MHz. Cet argument écarte l'usage d'un système de détection à diodes. Par le passé plusieurs spectromètres de RPE pulsée en bande X, fonctionnants en détection superhétérodyne, ont été construits (Kaplan et al. 1961, Mims 1965, Brown et Sloop 1970). Dans tous les cas on constate que le signal provenant du résonateur est immédiatement converti dans une fréquence intermédiaire de l'ordre de 200 MHz, sans passer préalablement par un étage de préamplification microonde. Les raisons de l'usage de ce type de

détection se justifient ainsi: les amplificateurs microondes à faible figure de bruit sont des dispositifs à semiconducteurs relativement récents ou des TWT dont le maniement et le coût ne sont pas attractifs d'une part, et d'autre part l'amplification d'un signal de 100 MHz de largeur était bien moins compliqué autour de 200 MHz qu'autour de 0 Hz (DC). Pour amplifier le signal, il fallait donc le convertir dans une fréquence pour laquelle la technologie était aisée. Actuellement le problème se pose différemment. Le choix se porte plus volontiers sur une détection de type homodyne car la performance du spectromètre est essentiellement commandée par la figure de bruit du premier élément du circuit d'amplification. En effet, on montre (Poole 1983) que pour deux éléments en série, de gains respectifs  $G_1$  et  $G_2$ , de figures de bruit respectives  $F_1$  et  $F_2$ , la figure de bruit globale est donnée par

$$F_{12} = F_1 + (F_2 - 1)/G_1 \quad (\text{IV.1})$$

Les performances du spectromètre reposent donc principalement sur celles du premier éléments du système de détection. Comme les mélangeurs équilibrés ont une figure de bruit plus importante et un gain plus défavorable que les amplificateurs microondes, nous avons inséré dans notre circuit de détection un premier étage d'amplification microonde (Narda GaAs FET N6244S-37; 25 dB d'amplification; 3,5 dB de figure de bruit; bande passante de 8,5-9,6 GHz) avant le mixer (WJ-M14A; 7,5 dB de perte de conversion). La figure de bruit de notre détecteur s'élève finalement à 3,53 dB. Cette valeur peut être comparée à celle d'un spectromètre superhétérodyne (Kaplan et al. 1961, Mims 1965) qui était de 13 dB; donc qui fournissait une figure de bruit environ 10 fois supérieure. Dans le commerce on trouve maintenant des amplificateurs de 100 MHz de bande passante, descendant jusqu'à DC, à des prix très raisonnables (ce qui n'était pas encore le cas il y a quinze

ans). Il n'y a donc plus aucuns intérêts de pratiquer une détection superhétérodyne plus laborieuse (si l'on ne cherche pas à balayer le spectromètre en fréquence).

#### IV.4: SENSIBILITE DU SPECTROMETRE

Il est toujours intéressant d'être en mesure de comparer son spectromètre avec ceux qui ont été construits par le passé. Nous allons donc développer quelques critères permettant d'établir si la sensibilité de notre spectromètre homodyne de RPE pulsée est aussi bonne que celle d'un spectromètre de RPE conventionnelle ou de celle d'autres spectromètres de RPE pulsée décrits dans la littérature.

Dans le cas de la RPE continue, il a été calculé (Feher 1957) que pour  $Q=5000$ ,  $\Delta f=0,1$  Hz de bande passante,  $T=300$  K,  $\Delta B=2$  gauss de largeur de raie, le nombre minimum de spins, lorsque la source est de 100 mW, est d'environ  $10^{10}$ . Cette valeur correspond au nombre de spins nécessaires pour que la puissance du signal soit égale à celle du bruit thermique. Si l'on utilise les relations II.2, III.35 et III.38 pour déterminer cette valeur théorique, on trouve

$$n_{\min} = 2,8 \cdot 10^{19} \frac{\Delta \omega T_{\text{éch}}}{\omega_0 \eta Q} \left( \frac{\Delta f F}{P_i} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.2})$$

où  $F$  est la figure de bruit,  $\Delta f$  la bande passante,  $\eta$  le facteur de remplissage du résonateur,  $Q$  son facteur de qualité,  $T_{\text{éch}}$  la température de l'échantillon,  $\omega_0$  la fréquence de résonance,  $\Delta \omega$  la largeur "pic-to-pic" de la raie et  $P_i$  la puissance incidente. Avec les paramètres de Feher on trouve  $3,5 \cdot 10^{10}$  spins. Cette valeur est en bon accord avec la sienne.

En RPE pulsée, comme nous l'avons vu précédemment, la figure de bruit de notre installation est dix fois plus faible que celle des spectromètres superhétérodynes pulsés (Kaplan et al. 1961, Mims 1965). Cela signifie que dans les mêmes conditions de mesure (à l'exception de la détection) nous devrions théoriquement pouvoir détecter 3 fois moins de spins, pour que la



puissance du signal, juste après l'impulsion microonde, soit égale à celle du bruit thermique du préamplificateur. Pour évaluer la limite théorique de détection de notre spectromètre, nous nous sommes placé dans les conditions de  $B_c$  plus grand que la largeur de raie de résonance d'un spin 1/2. En réunissant les équations II.2, III.25 et III.38, il vient que le nombre minimum de spins détectables dans le volume de l'échantillon est donné par

$$n_{\min} = 4,3 \cdot 10^7 T_{\text{éch}} \left( \frac{F \Delta f}{\eta Q} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.3})$$

où  $F$  est la figure de bruit,  $\Delta f$  la bande passante,  $\eta$  le facteur de remplissage du résonateur et  $Q$  son facteur de qualité. Pour le "loop-gap" ( $Q=500$  et  $\eta=0,6$ ), une figure de bruit de 3,5 dB et une bande passante de 100 MHz, le nombre minimum de spins qu'il faut dans le volume du résonateur pour que l'amplitude du signal soit égale au bruit thermique de la détection est de  $2 \cdot 10^{11}$  dans  $100 \text{ mm}^3$ . Ce résultat est en bon accord avec les  $10^{13}$  spins/cm<sup>3</sup> (dans 30 MHz de bande passante, 13 dB de figure de bruit, une température de 4,2 K et  $\eta Q = 50$ ) trouvés par Kaplan (Kaplan et al. 1961).

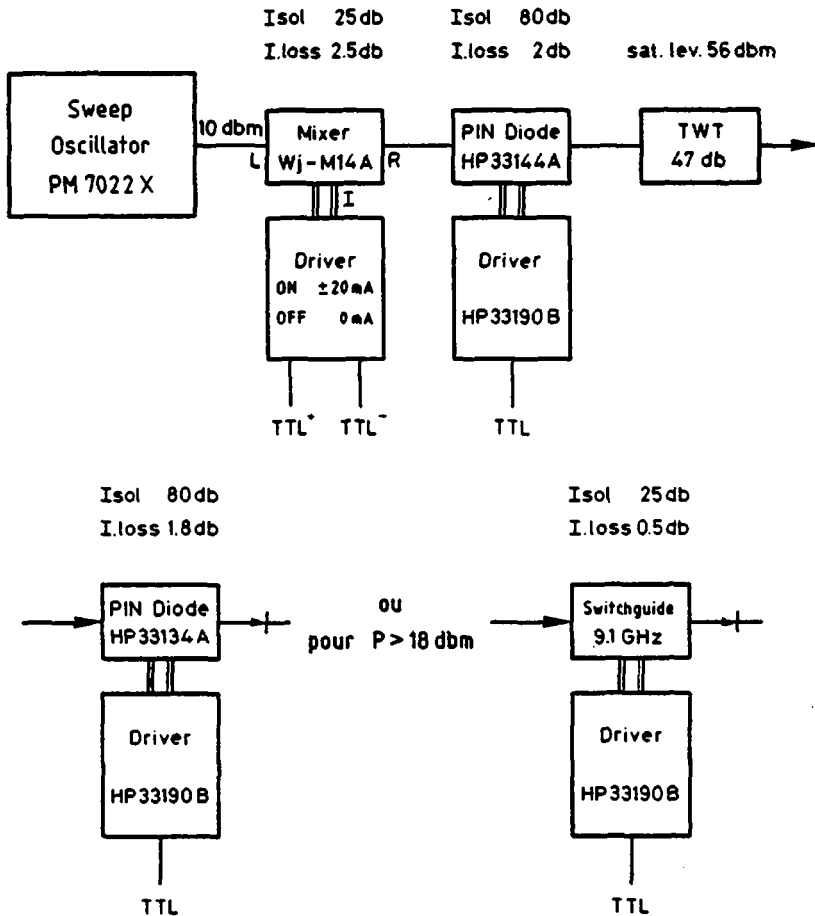
Dans le monocristal de rutile dopé 0,02 % de vanadium(4+) de  $12 \text{ mm}^3$ , nous avons mesuré un écho à 8 K dont le rapport d'amplitude signal sur bruit est de 1500. La largeur de la raie hyperfine est de 0,25 gauss et elle contient  $5 \cdot 10^{15}$  spins. Nous en avons déduit que le nombre minimum de spins détectables était de  $10^{12}$  par  $100 \text{ mm}^3$  d'échantillon. La différence avec la valeur théorique de  $2 \cdot 10^{11}$  peut être partiellement expliquée par les pertes de 4 dB qui se produisent entre le résonateur et le circulateur. Les 10 dB qui restent sont du même ordre de grandeur que la différence entre la sensibilité théorique et celle que l'on mesure pour un spectromètre superhétérodyne RMN.

La puissance de bruit théorique (bruit de Johnson du préamplificateur)

est de  $3 \cdot 10^{-12}$  watts (cf paragraphe III.3) dans 100 MHz. Expérimentalement nous mesurons 0,2 mV de bruit dans 50 ohms, après amplification de 26 dB (31 dB pour le préamplificateur et -5,5 dB de perte de conversion du mixer), ce qui est en bon accord avec la valeur théorique ci-dessus.

Pour comparer les méthodes continue et pulsée, il serait maladroit de simplement mettre en parallèle les deux nombres minima de spins détectables. En effet, dans le cas pulsé on acquiert une information sur toute la raie, alors que dans le cas continu seul un dixième de la raie est mesuré (pour éviter la surmodulation). On admet qu'il faut le même temps pour effectuer la mesure pulsée, limitée par la période de répétition qui doit être plus grande que  $5 \cdot T_1$ , que la mesure continue où la période de modulation est aussi limitée par  $T_1$ .

Dans les solides, la largeur des raies de résonance est généralement beaucoup plus grande que l'amplitude du champ magnétique tournant  $B_c$ . L'amplitude du signal du système de spins augmente avec la puissance d'irradiation selon un comportement donné par l'équation III.27. Le paramètre capable de rendre compte d'une telle situation est le nombre minimum de spins par unité de volume et de champ magnétique nécessaires pour que l'amplitude du signal de la magnétisation, juste après une impulsion de  $90^\circ$ , soit égale à celle du bruit.



**Figure 4.1:** Schéma de la source microonde du spectromètre de RPE pulsée en bande X.



## CHAPITRE V

### Coupure du spectre des phonons dans les petites particules

#### Résumé

Si les modèles de spectre de phonons continu, élaborés dans les conditions standards de cristal infini, sont extrapolés à des cristaux de petite taille, une coupure du spectre des phonons est attendue dans le domaine de basse fréquence. Une conséquence importante est que l'interaction spin-réseau, par un processus de relaxation direct, devrait conduire à des temps de relaxation extrêmement longs. En effet, les phonons dont la fréquence vérifie  $f < \frac{v_s}{2L}$ , où  $L$  est la plus grande dimension du cristal et  $v_s$  la vitesse de propagation du son, ne peuvent plus être excités, obstruant ainsi la voie du processus direct.

Nous avons étudié la dynamique de relaxation des spins électroniques  $Ni^{2+}$  dans l'oxyde de magnésium en fonction de la taille des microcristaux. Aucune variation des temps de relaxation spin-réseau ne nous a permis de mettre en évidence une absence de phonons de basse fréquence. Pour interpréter ces résultats, nous avons introduit dans notre modèle le concept de relaxation en surface des phonons.

## V.1: INTRODUCTION

Les processus dynamiques cristallins sont sujets à de profondes modifications lorsque la taille des particules devient extrêmement petite. La diminution de l'amplitude du facteur Debye-Waller dans les petites particules d'or (Solliard 1983) en est un exemple convaincant. Dans le  $MgO$ , les phonons des branches optiques des microcristaux ont été étudiés par diverses techniques: infrarouge (Genzel et Martin 1972 a, Boccuzzi et al. 1981), diffusion neutronique (Rieder et Hörnl 1968), diffusion électronique (Boersch et al. 1968) et spectroscopie Raman (Böckelmann et Schlecht 1974). D'une manière générale, des modes de vibrations qui n'apparaissent pas dans le cristal massif, deviennent visibles dans les petites particules et d'autres modes voient leur fréquence se déplacer en fonction de la taille.

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire les phénomènes physiques dépendant des vibrations dans les microcristaux. Un modèle classique de phonons dans le solide massif, avec des conditions aux bords appropriées, prévoit une inhibition du processus de relaxation direct dans les poudres dont la taille est plus petite que 3200 Å (Stoneham 1965). Ce comportement est la conséquence d'une coupure du spectre des phonons à basse fréquence, dans les petites particules.

Un modèle dit microscopique, dans l'approximation d'ions rigides de Kellermann, qui est une approche des modes de vibration d'un cristal fini par le calcul exact des vecteurs et valeurs propres de la matrice dynamique d'un réseau composé d'un petit nombre d'atomes, a été considéré, d'une part sans les effets de relaxation spatiale de la surface (Genzel et Martin 1972 b), et d'autre part avec ces effets (Chen et al 1978). La comparaison entre la densité d'états phononiques dans les petits cubes de  $MgO$ , contenant 64 atomes, et celle du cristal massif avec des conditions aux bords cycliques,

coupure de la densité à basse fréquence pour les petites particules (Genzel et Martin 1972 b). La raison invoquée est que les modes de vibration de grande longueur d'onde ne peuvent pas être supportés par les microcristaux.

Dans le domaine des phonons acoustiques, l'expérience de "Brillouin scattering" (Byra et al. 1972) nous apporte des informations très précieuses. En effet la mise en évidence d'un "phonon bottleneck" dans un monocristal de  $\text{MgO:Ni}^{2+}$  de 3 mm, à 25 GHz, qui peut être détecté de 2 à 40 K, nous a permis de déduire la présence d'un processus direct de relaxation spin-phonon. Cette technique a en outre montré que le temps de vie des phonons était fini. Des mesures de saturation acoustique (Lewis et Stoneham 1967) et de "pulse saturation recovery" (Jones et Lewis 1967) ont étudié l'interaction spin-phonon dans un monocristal de MgO. La présence du processus direct, visible jusqu'à 40 K, confirme les résultats de Byra et al..

Pour étudier la dynamique de réseau dans les petites particules de MgO, nous avons mis au point plusieurs méthodes de fabrication d'échantillons, que nous décrivons dans le paragraphe V.2. Les mesures effectuées, dans le monocristal et dans les différentes poudres, sont regroupées dans les paragraphes V.3, pour la RPE continue, et V.4 pour les temps de relaxation  $T_1$ .

## V.2: RECHERCHE D'UN ECHANTILLON

Pour mettre en évidence une coupure à basse fréquence dans le spectre des phonons acoustiques d'un cristal diélectrique lorsque ce dernier devient plus petit qu'une certaine taille critique, il faut que certaines conditions soient satisfaites.

1) La partie du spectre des phonons acoustiques qui nous intéresse doit pouvoir être excitée. On utilise pour cela l'interaction entre les spins électroniques et les phonons qui permet de transférer l'énergie des spins qui se relaxent, sur le réseau. Par conséquent, le cristal devra contenir une certaine quantité d'impuretés paramagnétiques. Leur concentration ne devra néanmoins pas être trop élevée pour permettre la mesure des temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ .

2) A basse température, le processus direct de relaxation du spin électronique de l'impureté paramagnétique sur le réseau cristallin doit être dominant. Comme c'est précisément le processus qui implique les phonons dont la fréquence est la plus basse, donc dont la longueur d'onde est la plus longue (à vitesse de propagation constante), ce sera le premier qui pourra être affecté par la dimension restreinte des particules. Ce n'est qu'à cette condition, bien évidemment, qu'une suppression de ce processus dans les petites particules, nous permettrait de conclure de l'impossibilité d'exciter les phonons dont la fréquence est identique à la fréquence de Larmor des spins (c'est à dire égale à la fréquence d'excitation de la source microonde d'environ 10 GHz pour la bande X).

3) La structure cristallographique du diélectrique doit être aussi simple



que possible.

4) Le diélectrique ne doit posséder qu'une seule phase cristalline sur une large plage de température, afin de permettre la variation de la taille des cristaux en les faisant fritter par recuit.

En tenant compte de toutes ces conditions nous avons abouti à la solution de compromis que représente le système  $\text{MgO:Ni}^{2+}$ . La compilation des résultats répertoriés dans la littérature permet de dresser la liste des propriétés qui suivent.

- 1) Le MgO possède une structure cristalline cubique du type NaCl (cfc). La dimension de la maille est  $a_0 = 4,21 \text{ \AA}$
- 2) Le site unique occupé par l'impureté de  $\text{Ni}^{2+}$  est celui du  $\text{Mg}^{2+}$ . Il est entouré de 6 plus proches voisins d'oxygène, distants de  $a_0/2$ , disposés aux sommets d'un octaèdre régulier comme le montre la Fig.(5.1). La valence de l'impureté étant la même que celle du ion qu'elle substitue, il n'y a pas de problème résultant d'une compensation de charge.
- 3) La structure cubique est la seule phase stable de l'oxyde de magnésium à température ambiante et plus bas. Son point de fusion se situe à  $2800^\circ\text{C}$  et son point d'ébullition à  $3600^\circ\text{C}$ .
- 4) Le  $\text{Ni}^{2+}$  possède deux électrons non appariés dans la configuration  $3d^8$ . L'état fondamental du ion libre est  $^3F$ , i.e.  $S = 1$  et  $L = 3$ . Le  $\text{Ni}^{2+}$  appartient au groupe du fer; par conséquent l'interaction avec le champ cristallin est plus forte que le couplage spin-orbite. Il y a notamment un blocage ("quenching") du mouvement orbital, lorsque le ion est dans le

cristal, qui permet de ne considérer que la composante de spin pour interpréter le spectre de RPE en première approximation, en introduisant l'effet des interactions avec les niveaux excités dans le "tenseur"  $g$ .

5) La symétrie cubique du champ cristallin et le spin  $S = 1$  impliquent que le hamiltonien peut être décrit par

$$H = \beta \bar{B} g \bar{S}$$

où  $g$  est isotrope, avec une valeur proche de celle de l'électron libre; la différence étant due à l'interaction spin-orbite avec les niveaux orbitaux excités.

6) Le spin nucléaire des isotopes du nickel est nul à 98,8 %. Seul 1,19 % possèdent un spin  $I = 3/2$ . L'interaction hyperfine est donc négligeable.

7) Le spin nucléaire de l'oxygène est nul à 99,96 %. Celui du magnésium par contre est non-nul pour 10,13 % des isotopes où il vaut  $I = 5/2$ . Comme chaque nickel possède 12 plus proches voisins de magnésium, la probabilité pour qu'aucun d'entre eux n'ait un spin de 5/2, que l'on calcule avec le binôme de Newton, n'est que de 27,8 %. L'interaction superhyperfine peut être un paramètre dont il faudra tenir compte pour interpréter nos résultats.

8) Le processus direct est dominant à basse température jusqu'à 15 kelvins. Ce comportement a été établi de manière non-équivoque par deux méthodes:

a) La mesure du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  en fonction de la température (Jones et Lewis 1967)

$$\frac{1}{T_1} = 2,45 \cdot 10^{-4} T + 8 \cdot 10^{-13} T^7 + 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ } [\mu\text{sec}] \quad (\text{V.1})$$

permet d'identifier un processus direct à basse température et un processus Orbach dès 20 K.

b) Les mesures de "Brillouin-scattering" (Byra et al. 1972), sous irradiation intense de microonde à 25 GHz, permettent de mettre en évidence un "phonon bottleneck", qui persiste jusqu'à 40 K. Ce phénomène de saturation du système phononiques ne peut exister qu'en présence d'un processus de relaxation direct.

9) La vitesse du son dans le MgO, dont la densité est  $\rho = 3.58 \text{ gr/cm}^3$ , varie de 6000 à 10000 m/s suivant la direction de propagation par rapport aux axes cristallins. Pour mettre en évidence la suppression du processus direct, le diamètre des particules devrait être plus petit que

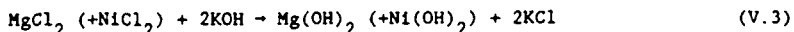
$$d_{\max} = \frac{\lambda}{2} = \frac{v_{\min}}{2\nu} = 3200 \text{ Å} \quad (\text{V.2})$$

### V.3: PRODUCTION DE PETITES PARTICULES DE MgO

Nous avons développé trois méthodes de fabrication de petites particules de MgO de manière à éliminer les doutes qui pourraient être liés à la préparation.

#### A) La voie chimique

On obtient une poudre d'oxyde de magnésium par décomposition thermique du carbonate, du nitrate ou de l'hydroxyde de magnésium (Gmelins 1951). Ces substances n'étant pas solubles dans l'eau, nous ne pouvons y introduire l'impureté paramagnétique de nickel(2+) en solution. Par conséquent il faut que le nickel soit déjà présent dans le réseau lors de la formation du carbonate, du nitrate ou de l'hydroxyde, en concentration ad hoc ( $10^{-4}$  pour les mesures de RPE pulsée). C'est finalement à partir du chlorure de magnésium hydraté  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  et du chlorure de nickel hydraté  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , solubles à raison de 1670 et 2540 g/l dans l'eau, en solution dans une grande quantité d'eau distillée, que nous commençons la fabrication de nos échantillons par la réaction suivante:



$MgCl_2$ ,  $NiCl_2$ , KOH et KCl qui sont solubles dans l'eau restent en solution, tandis que le  $Mg(OH)_2$  et le  $Ni(OH)_2$  précipitent dans le fond du récipient à mesure qu'ils se forment. Les quantités des réactifs utilisés sont: 0,005 g de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , 33 g de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , 20 g de KOH et 1 l d'eau distillée, pour que la concentration de nickel soit de  $10^{-4}$ . La maîtrise de cette réaction

devait nous permettre de produire des particules suffisamment petites. Pour recueillir l'hydroxyde nous filtrons et lavons le précipité, puis nous le séchons à  $100^{\circ}\text{C}$  en pompant pour évacuer la vapeur. Pour transformer l'hydroxyde en oxyde, il suffit de chauffer à plus de  $350^{\circ}\text{C}$ . Par microscopie électronique nous avons estimé la taille des microcristaux de  $\text{MgO}$  à  $270 \text{ \AA}$  lorsque l'hydroxyde est recuit à  $400^{\circ}\text{C}$  durant 14 heures. Cette taille moyenne augmente lorsque la température et le temps de recuit augmentent. La Fig.(5.3) rend compte de cette croissance. La distribution de taille n'est pas parfaitement monodispersée. Pour calculer cette taille moyenne, nous avons considéré une distribution des longueurs des arêtes des microcristaux cubiques de  $\text{MgO}$ , pondérée par le volume de la particule. Le but de cette opération est d'estimer l'environnement moyen d'un spin, car le signal RPE est proportionnel au nombre de spins, donc à la masse ou au volume de l'échantillon. La structure cristalline des poudres fabriquées a été déterminée par diffraction électronique.

#### B) Evaporation du magnésium métallique

Si le point de fusion du  $\text{MgO}$  est très élevé, ce n'est pas le cas du magnésium métallique. En effet à partir de  $500^{\circ}\text{C}$  la pression de vapeur est suffisante pour produire des petites particules.

Nous avons utilisé une technique analogue à celle utilisée pour la fabrication d'échantillon de petites particules de  $\text{SrCl}_2:\text{Gd}^{3+}$  (Rappaz 1978), technique déjà développée dans les années soixante (Kimoto et al. 1963). Le magnésium est évaporé dans un four résistif de 15 cm de long, dans lequel circule un flux d'argon de 100 SCCM. La vapeur de magnésium se condense au contact du gaz, juste au-dessus de la nacelle d'évaporation. Les petites particules métalliques sont alors entraînées à travers trois diaphragmes

jusqu'à une cible en quartz. On recueille ensuite les particules qui se sont déposées sur la cible, dans un tube RPE de 4 mm de diamètre en quartz.

Pour obtenir des petites particules d'oxyde de magnésium, plutôt que de magnésium, nous avons ajouté une étape dans le processus de fabrication pour oxyder le magnésium qui est évaporé dans le four. Un flux très faible d'oxygène (10 SCCM), contrôlé par une vanne thermorégulée asservie à une jauge débitmétrique, est introduit dans l'enceinte entre la zone d'évaporation et la zone des diaphragmes.

Pour les études de RPE, le nickel doit être introduit en impureté dans le réseau cristallin du MgO. Malgré les hautes températures requises pour évaporer le nickel, le dopage est obtenu en intercalant un deuxième four résistif contenant du nickel, entre le four d'évaporation du magnésium et la zone d'oxydation.

La préparation des grilles pour la microscopie électronique est effectuée à l'intérieur même de l'enceinte de fabrication de l'échantillon. La cible en quartz est remplacée par un support permettant d'une part une exposition de la grille dans le jet de particules durant quelques dixièmes de seconde, d'autre part la conservation et le transfert dans le microscope de cette grille en atmosphère contrôlée. La Fig.(5.2) permet de voir des petits cubes d'arêtes de 60 Å bien monodispersés, obtenus avec une température d'évaporation de magnésium de 630 °C. Si cette température est portée à 670 °C, la taille des petites particules ne croît guère que jusqu'à 100 Å. La température du four d'évaporation du nickel n'a pas d'influence sur la taille des particules.

### C) Evaporation de l'oxyde de magnésium

Cette méthode n'a été envisagée qu'avec réticence. En effet pour que

la pression de vapeur du  $\text{MgO}$  soit acceptable, il faut le chauffer à plus de  $3000^\circ\text{C}$ . Plusieurs méthodes de chauffage peuvent être utilisées pour atteindre cette gamme de température: faisceau électronique (Ramsay et Avery 1974), arc électrique (Abraham, Butler et Chen 1971) ou laser (Kato 1976). C'est cette dernière que l'on a retenu: un laser  $\text{CO}_2$  de 30 W continu étant disponible dans le laboratoire.

Contrairement à Kato qui évapore les oxydes réfractaires dans une enceinte contenant du gaz rare, nous avons évaporé le  $\text{MgO}$  dans un flux d'argon, de la même façon que nous l'avons fait pour le magnésium métallique. Ainsi nous avons repris le montage expérimental décrit au paragraphe précédent. Les deux fours résistifs et leur ammenée de courant sont supprimés et remplacés par un élément en croix. Celui-ci est pourvu d'un hublot en KCl qui laisse pénétrer l'infrarouge et d'un hublot en verre qui permet de contrôler l'évaporation. L'échantillon est positionné au centre de la croix par un dispositif mécanique variable de l'extérieur. Le faisceau laser doit être focalisé sur une partie de la substance à évaporer pour pallier à la puissance insuffisante fournie par notre laser. Cela a pour conséquence que l'échantillon n'est pas uniformément chauffé et que la température d'évaporation n'est ainsi pas bien contrôlée. Néanmoins, au vu des micrographies des petites particules récoltées sur la cible de quartz, on peut affirmer que la connaissance de ce paramètre n'est pas primordiale, ceci grâce à la puissance limitée du laser, même focalisé. En effet, on constate que dans tous les cas la taille des particules est beaucoup plus petite que la taille critique de coupure du spectre de phonons: les plus grosses ayant un diamètre de  $200 \text{ \AA}$  alors que la taille moyenne est de  $170 \text{ \AA}$ . La forme des microcristaux produits par cette méthode n'est pas aussi cubique que dans les cas précédent.

#### V.4: RESULTATS DE RPE CONTINUE

Les 2 électrons non-apariés du  $Ni^{2+}$  dans le cristal de MgO ont un spin électronique  $S = 1$ . Dans un champ cristallin de symétrie parfaitement cubique, l'état orbital fondamental est triplement dégénéré. Dans le MgO, des déplacements microscopiques dus aux contraintes et aux défauts, induisent des distorsions aléatoires de la symétrie ponctuelle sur le site de l'impureté paramagnétique. Le niveau fondamental se scinde en un singulet ( $M_z = 0$ ) et un doublet ( $M_z = \pm 1$ ). Le hamiltonien de ce système est

$$H = g \beta \vec{B} \vec{S} + \vec{S} \vec{D} \vec{S} \quad (V.4)$$

où  $\vec{S}$  est le spin effectif du nickel pour lequel le rapport gyromagnétique est  $g = 2,227$ . On parle de spin effectif car seul le niveau orbital fondamental est considéré; l'interaction avec les états excités étant incluse dans la valeur de  $g$ .  $\vec{D}$  est le "tenseur" rendant compte des distorsions du champ cristallin. Ce terme se traduit dans le spectre RPE par un élargissement inhomogène très important de la raie de résonance.

Le spectre de résonance est composé de trois types de transitions:

- à 1 quantum et  $|\Delta M| = 1$ ; centrée en  $g = 2,227$  cette transition possède une largeur proportionnelle aux distorsions. Sa largeur peut varier d'environ 60 à 900 gauss suivant l'échantillon étudié;

- à 1 quantum et  $|\Delta M| = 2$ ; elle se trouve à moitié champ.

Cette transition n'est permise que grâce aux distorsions du champ cristallin. Dans un champ parfaitement cubique les deux niveaux, entre lesquels cette transition a lieu, ne sont pas couplés;



- à 2 quanta; cette transition est très étroite, centrée en  $g = 2,227$  et inversée en phase. Elle est plus difficilement saturable que la raie  $|\Delta M|=1$ .

On trouve des informations sur le spectre de  $MgO:Ni^{2+}$  dans la littérature (Orton et al. 1960 et 1961, Lewis et Stoneham 1967 b).

#### A) Poudres préparées par voie chimique et recuites

Pour contrôler les propriétés et le dopage des poudres fabriquées par nos soins, nous avons comparé le spectre du monocristal orienté dans la direction  $[0,0,1]$ , contenant 0,01 % de Ni, avec celui d'une poudre fabriquée par voie chimique, contenant 0,1 % de Ni. Les deux spectres sont montrés à la Fig.(5.4). Dans les deux cas on constate la présence non désirée de manganèse et de chrome; ces impuretés étant plus concentrées dans la poudre. La raie de la transition à 1 quantum et  $|\Delta M|=1$  est plus large (80 au lieu de 60 gauss) dans la poudre à cause de la concentration plus élevée. Nous avons vérifié que pour une poudre contenant 0,01 % de Ni, recuite durant 24 heures à  $1400^{\circ}C$ , la largeur de raie est également de 60 gauss.

La Fig.(5.5) montre l'évolution des largeurs de raies en fonction de la température de recuit de la poudre préparée par voie chimique. Pour chaque température, l'échantillon a été chauffé durant deux heures à l'air libre. La mesure à  $1200^{\circ}C$  comporte quelques raies supplémentaires dues à des impuretés qui se trouvaient dans le creuset de platine utilisé pour le recuit (dans les autres cas la poudre était chauffée dans un tube en quartz). La Fig.(5.3) met en évidence la corrélation qu'il y a entre la largeur de la raie  $|\Delta M|=1$  et la dimension moyenne des particules. En chauffant les poudres deux phénomènes contribuent au rétrécissement de la

raie: l'augmentation de la taille, qui diminue la part relative des ions de surface, ces derniers ne jouissant pas d'une symétrie cubique, et l'augmentation de l'ordre intérieur des microcristaux, grâce à la conversion de l'hydroxyde en oxyde qui se complète.

Nous parvenons aux conclusions suivantes:

- un chauffage à  $400^{\circ}\text{C}$  durant 16 heures convertit tout l'hydroxyde;
- les distorsions dans les microcristaux diminuent avec la température et le temps de recuit.

#### B) Poudres obtenues par évaporation des métaux

L'évaporation du magnésium et du nickel métalliques fournit un échantillon de particules extrêmement petites. La taille moyenne a été évaluée à  $60 \text{ \AA}$  pour une évaporation de magnésium ayant eu lieu à  $630^{\circ}\text{C}$ . En conservant cette valeur de température fixe, nous avons fabriqué plusieurs échantillons en faisant varier la température du deuxième four d'évaporation qui contient le nickel, de  $700^{\circ}\text{C}$  à  $1470^{\circ}\text{C}$ . Jusqu'à  $1000^{\circ}\text{C}$ , seul un centre paramagnétique en  $g = 2$ , que l'on attribue à un défaut cristallin, est observable par RPE. A partir de cette température le spectre du  $\text{Mn}^{2+}$  devient visible à température ambiante sans que les raies soient élargies ( $\Delta B = 1,4$  gauss).

L'impureté de nickel ne peut pas être observée sans un recuit ultérieur à  $900^{\circ}\text{C}$  durant 14 heures. Ce traitement nous a permis de voir le nickel en limite de détection. La largeur de la transition  $|\Delta M| = 1$  étant de 750 gauss. La transition à double quanta ainsi que la transition  $|\Delta M| = 2$  ne sont pas résolues.

C) Poudres obtenues par évaporation laser du MgO

La Fig.(5.6) montre le spectre de RPE continue de l'échantillon produit par évaporation laser de la poudre fabriquée par voie chimique, dopée à raison de 0,01 % de nickel, enregistré à 5,6 K. La raie de la transition  $|\Delta M|=1$  a une largeur d'environ 600 gauss. La raie à double quantum n'est pas résolue contrairement à la transition  $|\Delta M|=2$  à moitié champ.

#### V.4: TEMPS DE RELAXATION SPIN-RESEAU

Pour mesurer le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  du  $Ni^{2+}$  dans le  $MgO$ , nous avons utilisé une séquence d'impulsions microondes assez particulière. En effet dans ce cas la largeur inhomogène de la raie est beaucoup plus large que l'amplitude du champ magnétique tournant  $B_1$ . Pour être certain que la constante de temps mesurée correspondait bien à l'échange d'énergie des spins électroniques avec les phonons du réseau, et non à l'échange d'énergie des spins entre eux ("cross-relaxation" ou spin-spin), nous avons pris la précaution de saturer la raie par un train d'impulsions de longueur  $\Pi$  à intervalles de  $100 \mu\text{sec}$  (cf Fig.(5.7)) durant une période suffisamment longue, pour permettre à l'excitation d'être transmise à travers toute la raie. Pour des séquences de saturation trop courtes, la constante de temps de décroissance expérimentale de la magnétisation longitudinale augmente avec la longueur de la séquence. A partir d'une certaine longueur elle devient constante. Nous prenons alors cette valeur comme temps de relaxation spin-réseau, attribuant à la "cross-relaxation" les constantes de temps de décroissance plus courtes. Pour illustrer ce phénomène, nous avons rapporté dans la Fig.(5.8) le retour de saturation de la magnétisation en fonction du temps dans deux cas différents: pour une impulsion de saturation unique et pour un train de 500 impulsions de saturation.

Le système à trois niveaux  $Ni^{2+}$  se relaxe avec deux constantes de temps dont le rapport vaut 5 (Lewis et Stoneham 1967). Le plus long devrait dominer dans les bords de la raie de la transition à 1 quantum et  $|\Delta M|=1$  tandis que le plus court devrait dominer vers le centre. Le rapport des deux constantes de temps déterminé expérimentalement dans une étude précédente (Lewis et Stoneham 1967) était de 1,3. Nos résultats de  $T_1$  en

fonction de la position dans la raie à 4,2 K, obtenus en ajustant une exponentielle unique à chaque courbe de retour de saturation, sont montrés dans la Fig.(5.9). Le rapport de  $T_1$  dans les extrémités et au centre de la raie vaut 3. Nous avons mesuré les variations de  $T_1$  en fonction de la température dans le bord inférieur de la raie de résonance. Les valeurs trouvées dans le monocristal, dont la direction  $[0,0,1]$  est selon le champ magnétique statique, et pour la poudre obtenue par broiement du monocristal, sont présentées dans un graphique log-log à la Fig.(5.10). On peut constater que les temps de relaxation sont les mêmes dans le monocristal et dans la poudre. De plus à 4,2 K, où le processus direct est dominant, le produit  $T_1 T = 4,2 \pm 0,4 \cdot 10^{-2}$  sK, est en bon accord avec les prévisions théoriques (Lewis et Stoneham 1967).

Dans les poudres obtenues par voie chimique et par évaporation laser de ces dernières, nous avons mesuré le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ , 100 gauss plus bas que le milieu de la transition  $|\Delta M|=1$ . Nous avons observé les mêmes temps de relaxation que précédemment (cf. Fig.(5.11).

## V.5: DISCUSSION

Dans le monocristal, entre 4,2 et 7 K, nous avons mesuré des temps de relaxation spin-réseau qui sont 10 fois plus longs que ceux mesurés par Jones et Lewis (Jones et Lewis 1967). La différence peut être justifiée par la manière de mesurer le temps de relaxation longitudinal. Comme le montre la Fig.(5.8), une saturation insuffisante du système de spins conduit à la détermination d'un temps  $T_1$  trop court. Dans cette situation, le temps caractéristique que l'on mesure, dépend encore de la "cross-relaxation". Malgré cet erreur, il est possible de mesurer un comportement de  $T_1$  linéaire en fonction de l'inverse de la température. La constante qui accompagne les termes direct et Orbach dans l'équation de  $T_1$  de Jones et Lewis, peut être attribuée à cette saturation imparfaite du système de spins.

Entre 4,2 K et 15 K, domaine de température pour lequel le processus direct est dominant, les temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  et spin-spin  $T_2$  du  $Ni^{2+}$ , mesurés dans le monocristal et dans les poudres de MgO préparées par différentes méthodes, sont les mêmes. Les prédictions d'un modèle ne considérant que les phonons de volume, étaient, pourtant, que le processus direct ne pouvait pas être mis à contribution, pour relaxer les spins électroniques sur les vibrations du réseau dans les petites particules; car les phonons engagés dans ce processus ne peuvent pas être excités si leur demi longueur d'onde est plus grande que la taille des particules. Pour établir ce résultat, le modèle se base sur des hypothèses standards de la dynamique des réseaux cristallins (Brüesch 1982): En l'occurrence, un solide "infini", afin de pouvoir négliger l'influence de la surface, des conditions aux bords périodiques (Born-von Karman) ou fixes, et un temps de vie infini des phonons. Comme il y a  $3N$  modes de vibrations distribués

uniformément dans la première zone de Brillouin, l'intervalle de fréquence qui sépare deux modes consécutifs est donné, dans l'approximation de Debye, par

$$\Delta f = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega_D}{2N} \quad (V.5)$$

où  $\omega_D$  la pulsation de Debye et  $N$  le nombre de cellules unités contenant chacune 2 atomes. La fréquence de Debye est indépendante de la taille des cristaux, et, est de l'ordre de  $10^{13}$  Hz. Pour un microcristal de 3000 Å, on trouve  $\Delta f = 3000$  Hz. Cet intervalle de fréquence diminue lorsque la taille des cristaux augmente, pour devenir quasi-continu.

La forme de la fonction densité d'état n'intervient pas dans le calcul de probabilité de transitions d'un état de  $n$  spins et  $m$  phonons, à un état de  $n-1$  spins et  $m+1$  phonons, soumis à une interaction spin-phonon. En effet, en séparant le hamiltonien d'interaction en une partie de spin et une partie phonon, i.e.

$$H_{\text{spin-phonon}} = H_{\text{spin}} * H_{\text{phonon}} \quad (V.6)$$

on montre que

$$\langle n | H_{\text{phonon}} | n+1 \rangle = \left( \frac{\hbar \omega (n+1)}{2M\omega_{\text{ph}}} \right)^{1/2} \exp(i\omega_{\text{ph}} t) \quad (V.7)$$

et

$$\langle m | H_{\text{spin}} | m-1 \rangle = \exp(-i\omega_L t) \quad (V.7)$$

où  $M$  est la masse du cristal,  $\omega_L$  la pulsation de Larmor des spins et  $\omega_{\text{ph}}$  la pulsation des phonons. En intégrant sur tous les états phononiques finals  $n$  possibles et en considérant la transition inverse, on montre que la probabilité de créer un phonon de pulsation  $\omega_{\text{ph}} = \omega_L$ , en désexcitant un

spin, est proportionnelle à la température et ne dépend pas de la forme de la densité d'états des phonons, pour autant que celle-ci ne soit pas nulle en  $\omega_{ph}$ .

Les expériences de "Brillouin Scattering" (Byra et al. 1972) dans un cristal de MgO dopé en nickel montrent que les phonons possèdent un temps de vie fini. Leur disparition a lieu à la surface, où le cristal est en contact avec le bain thermostatique. Pour un cristal de 3 mm de côté, les temps de vie mesurés à 2 K et 25 GHz sont de l'ordre de 1 à 5  $\mu$ sec. Il permet aux phonons de se réfléchir de 2 à 10 fois sur la surface avant d'être annihilés. La largeur du mode de vibration est de 180 MHz. On remarque que la durée de vie est beaucoup plus grande que l'inverse de la largeur du mode (5 ns). Ceci suggère l'existence de deux temps de vie caractéristiques des phonons  $\tau_1$  et  $\tau_2$  (les 5  $\mu$ sec correspondent à 200 KHz de largeur homogène, et les 5 ns à 180 MHz de largeur inhomogène). Ces temps caractéristiques peuvent être considérés comme des temps de relaxation phononique, causé par la présence de la surface.

En extrapolant les données de Byra aux petites particules de 3000 Å, on se rend compte que le temps de vie des phonons est de l'ordre de 1 à 5  $10^{-10}$  secondes. Cela correspond à une largeur de mode de 2 à 10 GHz (dans cette gamme de fréquence on suppose que l'élargissement est purement "homogène"). On se rend donc compte que la largeur des modes de vibration est de l'ordre de grandeur de la fréquence de coupure. Comme ces deux grandeurs croissent linéairement avec l'inverse de la taille des cristaux, on peut conclure à un spectre de phonons continu quasiment jusqu'à fréquence nulle. Par conséquent, le processus de relaxation direct peut être utilisé pour désexciter les spins électroniques sur les vibrations du réseau, du moment que la seule condition est l'existence des phonons à la fréquence de Larmor et non la forme de la densité d'états.

Plus généralement, dans les poudres de petite taille, on constate que

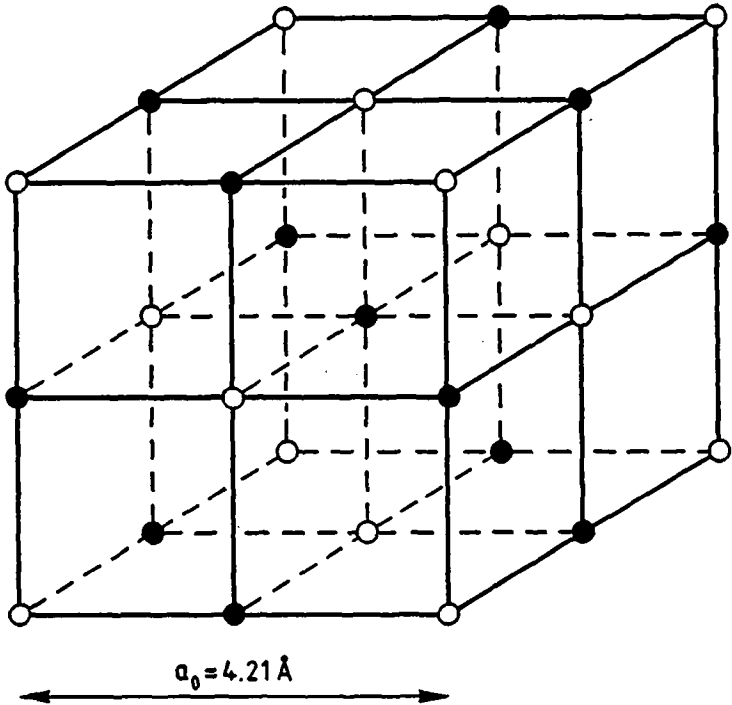


des modes de vibration, inobservés dans les cristaux massifs, apparaissent, et que les modes des cristaux massifs sont déplacés en fréquence (dans les colloïdes d'anatase, nous avons mesuré des modes Raman actifs à 162, 401 et  $646 \text{ cm}^{-1}$  qui sont à comparer respectivement à 144, 400 et  $640 \text{ cm}^{-1}$  de ceux d'une poudre (Ohsaka et al. 1979)).

Les mesures de diffusion inélastique des neutrons (Rieder et Hörl 1968) dans les petites particules de  $\text{MgO}$  ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) n'ont pas mis en évidence la coupure du spectre phononique, prévue par les calculs de Genzel et Martin (Genzel et Martin 1972 b), sur des microcristaux de 64 et 180 ions non-relaxés (les ions occupent la même position que dans le cristal massif). Ce résultat peut être comparé, par contre, aux calculs effectués (Chen et al. 1978) pour des cristaux de 180 et 900 ions non-relaxés et relaxés (la position des ions minimise l'énergie potentielle, i.e. annulent les forces interioniques), qui montrent l'existence de modes de vibrations supplémentaires à basse supplémentaires dans les petites particules. Dans le domaine de basse fréquence du spectre, contrairement à Genzel et Martin, aucune coupure du spectre n'est mise en évidence.

#### V.6: CONCLUSION

Les mesures de temps de relaxation spin-réseau, que nous avons effectuées dans des échantillons de MgO de tailles différentes, ne sont pas compatibles avec un modèle classique de dynamique cristalline, élaboré pour des cristaux de taille "infinie". Les effets de la surface ne peuvent pas être négligés. Aussi avons-nous proposé un mécanisme de relaxation du spin électronique sur des phonons, qui n'existent que grâce à l'élargissement des modes de vibration dans les petites particules. Nous avons interprété cet élargissement par le temps de vie fini du phonon, causé par les diffusions inélastiques à la surface du cristal. Sur la base des travaux de Byra et al. (Byra et al 1972), nous avons estimé que la largeur des modes phononiques étaient de l'ordre de grandeur de la fréquence de coupure du spectre phononique prévue (Stoneham 1965). Comme le processus direct de dépend pas de la forme de la densité d'état des phonons, pour autant qu'elle soit non nulle, nous avons été en mesure de justifier la présence de ce processus. En conclusion, de nos mesures il ressort que des phonons de 10 GHz peuvent être présents dans des particules plus petites que la demi-longueur d'onde du phonon.



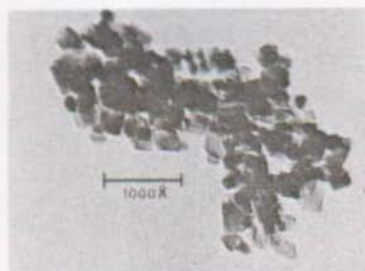
**Figure 5.1:** Structure cristalline du MgO (de type NaCl). Elle peut être décrite par un réseau de Bravais cubique face centré dont la base consiste d'un ion  $\text{Mg}^{2+}$  (o) en  $(0,0,0)$  et d'un ion  $\text{O}^{2-}$  (•), au centre de la cellule primitive, en  $\frac{a_0}{2}(1,1,1)$ . Pour le MgO  $a_0 = 4,21 \text{ \AA}$ .



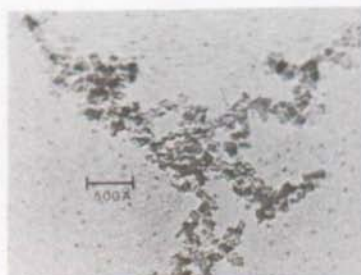
a



d



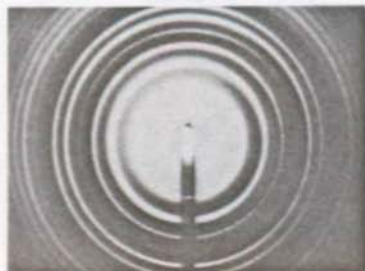
b



e



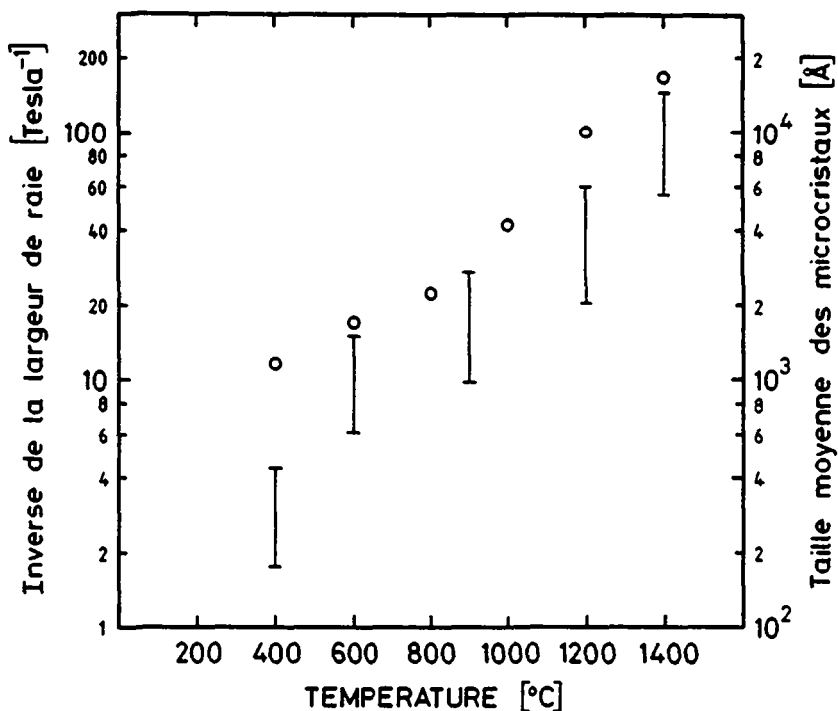
c



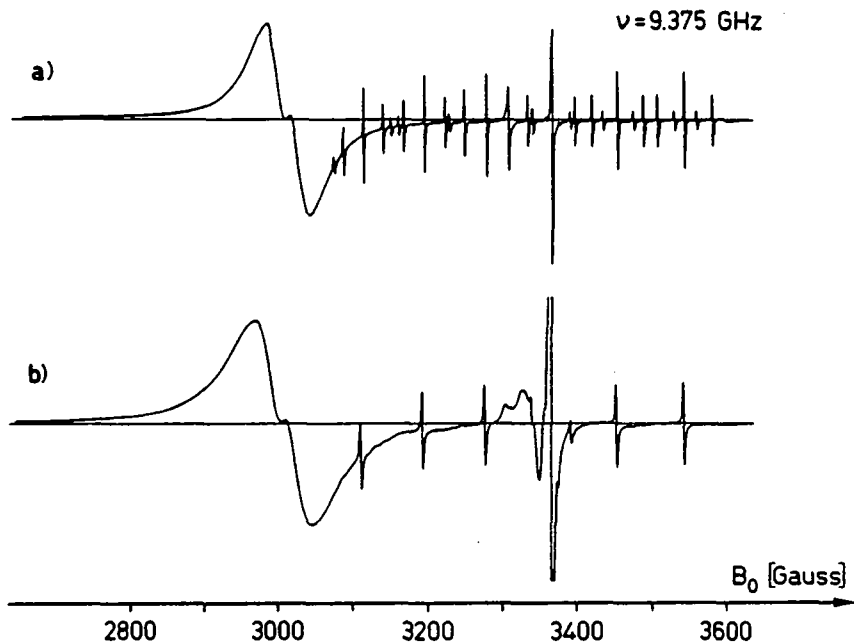
f

**Figure 5.2:** Micrographie des petites particules de MgO:

- a) préparées par voie chimique, recuites à 600 °C
- b) préparées par voie chimique, recuites à 400 °C
- c) figure de diffraction de a)
- d) évaporation laser du MgO en poudre préparée par voie chimique
- e) évaporation et oxydation du Mg métallique à 630 °C
- f) figure de diffraction de d)



**Figure 5.3:** Graphique montrant la corrélation entre la taille des microcristaux ( $l$ ) et l'inverse de la largeur de la transition  $|\Delta M|=1$  du  $\text{Ni}^{2+}$  pour différentes températures de recuit des poudres préparées par voie chimique (o), dont les spectres ont été présentés à la Fig.(5.5).

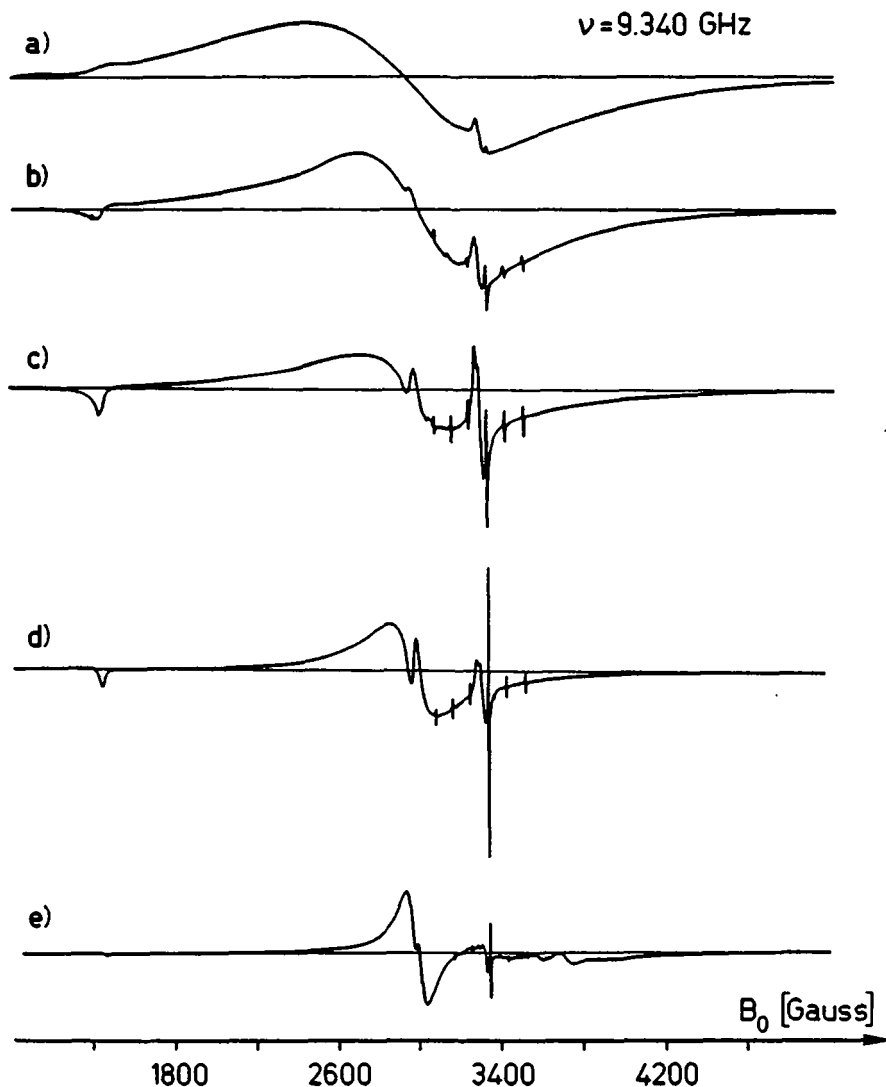


**Figure 5.4:** Spectres RPE dans le MgO.

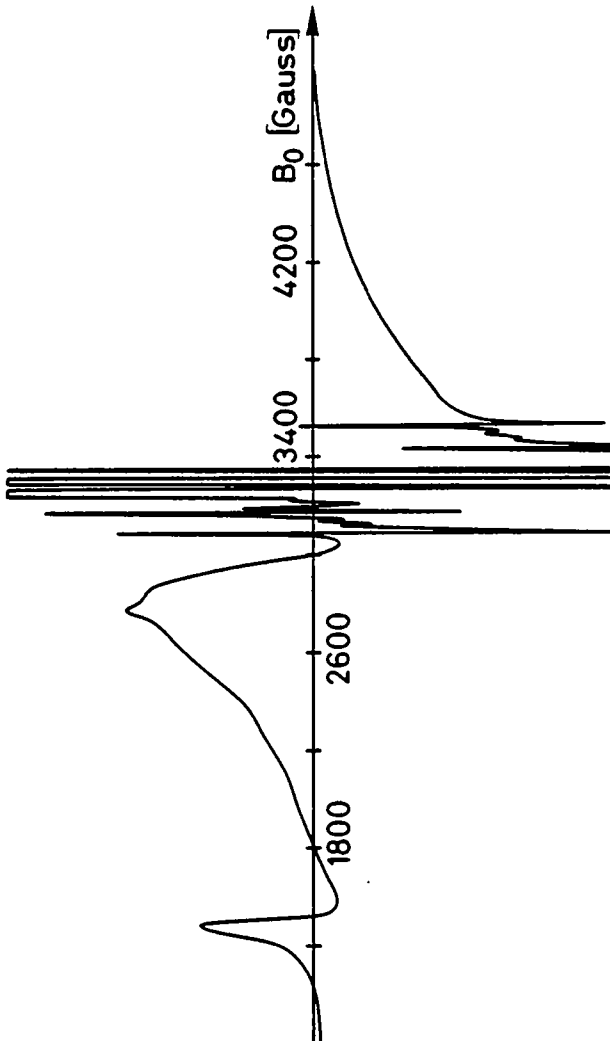
a) Monocristal avec  $\vec{B}_0$  dans la direction  $[0,0,1]$ . La concentration de nickel est 0,01 %. Le gain d'amplification de l'enregistrement est  $3,2 \cdot 10^2$ .

b) Poudre de 10000 Å, obtenue par voie chimique, recuite durant 48 heures à 1400 °C. La concentration de nickel est 0,1 %. Le gain d'amplification de l'enregistrement est  $5 \cdot 10^2$ .

Le spectre est composé des impuretés paramagnétiques suivantes:  $\text{Cr}^{3+}$  ( $g = 1,98$  et  $A = 16,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) à 3380 gauss reconnaissable à ses 4 raies hyperfines ( $I=3/2$  pour 9,55 % des noyaux);  $\text{Mn}^{2+}$  ( $g = 2,0015$ ,  $a = 18,65 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  et  $A = -81,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) dont 100 % des noyaux ont un spin  $I=5/2$  qui donne 6 raie hyperfines ne dépendant pas de l'orientation, contrairement à la structure fine qui disparaît dans la poudre;  $\text{Ni}^{2+}$  ( $g = 2,227$ ) qui se distingue par sa transition  $|\Delta M|=1$  très large (60 gauss) et par celle à 2 quanta, centrée sur la première avec une phase opposée.



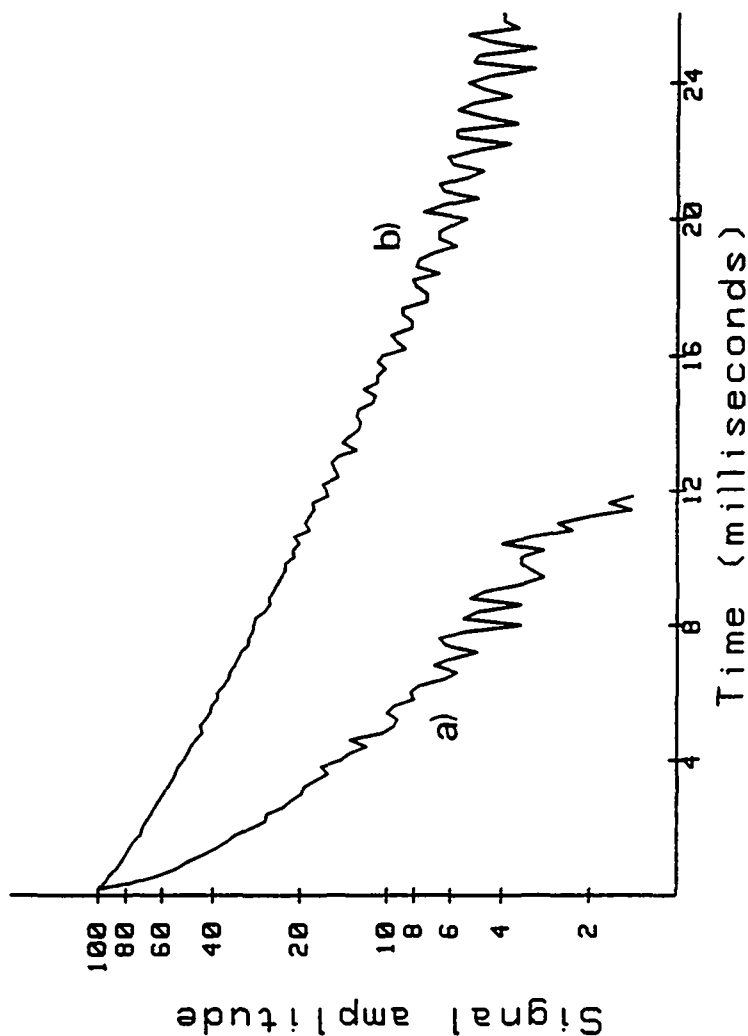
**Figure 5.5:** Spectres RPE de 0,1 % de  $\text{Ni}^{2+}$  dans les poudres de  $\text{MgO}$  préparées par voie chimique et recuites à différentes températures. a) après 2 h à  $400^\circ\text{C}$ ; b) après 2 h à  $600^\circ\text{C}$ ; c) après 2 h à  $800^\circ\text{C}$ ; d) après 2 h à  $1000^\circ\text{C}$ ; e) après 2 h à  $1200^\circ\text{C}$ . La largeur de raie  $|\Delta M|=1$  s'amenuise avec la température de recuit, signe d'une diminution des distorsions internes dans les microcristaux qui grandissent et s'ordonnent.



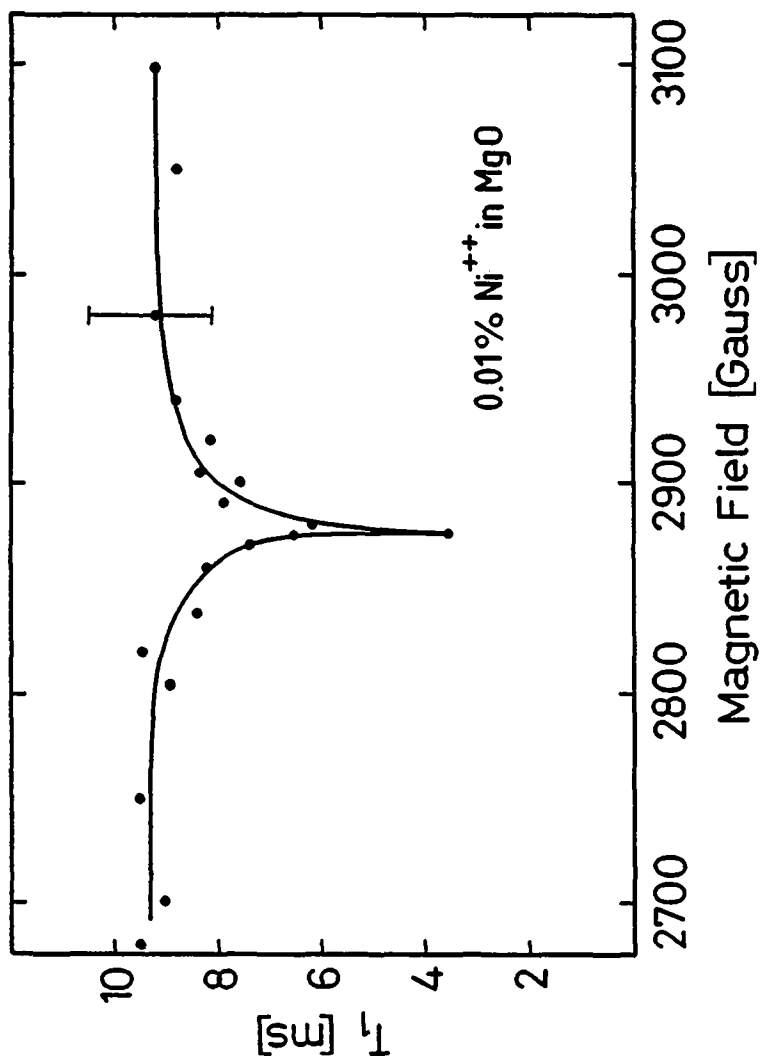
**Figure 5.6:** Spectre de RPE à 9,34 GHz et 5,6 K de l'échantillon obtenu par évaporation laser d'une poudre comprimée préparée par voie chimique. La concentration de nickel est de 0,01 %. La taille moyenne des particules est de 170 Å.



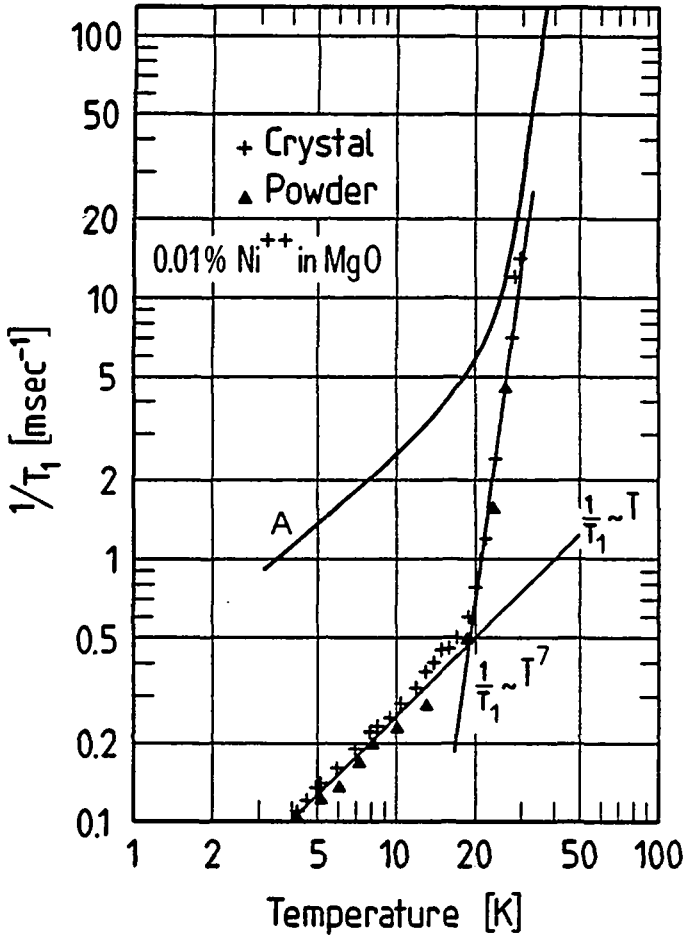




**Figure 5.8:** Retour à l'équilibre de l'amplitude de l'écho des spins électroniques de 0,01 % de  $\text{Ni}^{2+}$  dans le  $\text{MgO}$  à 4,2 K en fonction du temps  $t$  séparant la séquence d'impulsions de saturation et la séquence de mesure de Hahn. La séquence d'impulsions de saturation consiste en  
A: une impulsion unique de longueur  $\Pi$ ,  
B: un train de 500 impulsions de longueur  $\Pi$  à intervalles de 100  $\mu\text{sec}$ ,  
comme montré à la Fig.(5.7).



**Figure 5.2:** Temps de relaxation spin-réseau de 0,01 % de  $\text{Ni}^{2+}$  dans le monocristal de  $\text{MgO}$ , à 4,2 K, en fonction de la position dans la raie de résonance. Le cristal est orienté tel que  $\vec{B}$  soit selon  $[0,0,1]$ . Conformément à la théorie, le temps de relaxation est plus court au centre de la raie.

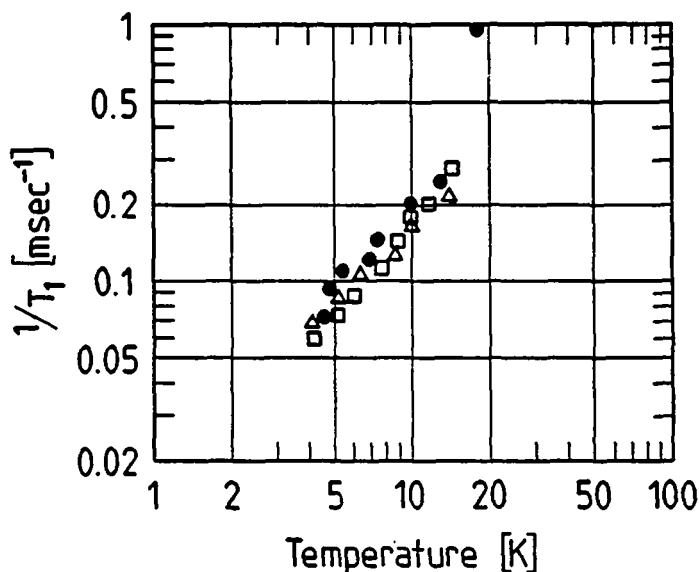


**Figure 5.10:** Temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  de 0,01 % de Ni<sup>2+</sup> dans le MgO en fonction de la température.

+ : monocristal

▲ : poudre obtenue par broiement d'une partie du monocristal

A : mesures de Lewis et Stoneham 1967



**Figure 5.11:** Temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  mesurés dans différents échantillons de petites particules de  $\text{MgO:Ni}^{2+}$ .

• : préparation par voie chimique; recuit à 600 °C. La concentration de nickel est de 0,01 %. La taille moyenne des particules est de 1000 Å.

Δ : préparation par voie chimique; recuit à 400 °C. La concentration de nickel est de 0,001 %. La taille moyenne des particules est de 270 Å.

□ : évaporation d'une poudre comprimée, préparée par voie chimique, par un laser  $\text{CO}_2$  de 30 W.. La concentration de nickel est de 0,01 %. La taille moyenne des particules est de 170 Å. Le spectre RPE continu de cet échantillon est donné à la Fig.(5.10).



## CHAPITRE VI

### Etude RPE du VANADIUM(4+) dans les phases ANATASE et RUTILE du $\text{TiO}_2$

#### Résumé

Nous présentons les expériences de RPE pulsée et continue du  $\text{V}^{4+}$  dans les phases rutile et anatase du  $\text{TiO}_2$ . Dans le cas de la phase rutile, les mesures de RPE continue confirment, contrairement aux mesures de temps de relaxation, des résultats précédemment publiés par différents auteurs. En ce qui concerne la phase anatase non réduite, aucun résultat sur le  $\text{V}^{4+}$  n'est disponible.

Nous montrons qu'un simple modèle de charges ponctuelles peut être utilisé dans le but d'interpréter les valeurs du "tenseur" gyromagnétique  $g$  à la condition impérative de ne pas seulement tenir compte des plus proches voisins, auquel cas le modèle serait mis en défaut. Nous avons élaboré et testé le modèle dans le rutile pour lequel les résultats sont bien connus, puis nous l'avons appliqué à l'anatase. Nous concluons que le  $\text{V}^{4+}$  que nous avons observé dans l'anatase se trouve dans un site interstitiel, alors que dans le rutile il se trouve dans un site substitutionnel. Nous proposons un mécanisme de relaxation par modulation de l'interaction hyperfine par les phonons.

## VI.1: INTRODUCTION

Dans ce chapitre on traite des phases rutile et anatase du dioxyde de titane. Le  $\text{TiO}_2$  dans sa forme rutile est un semiconducteur ferroélectrique incipient à large bande interdite (Gervais et Kress 1983). Les liaisons covalentes entre les orbitales d du métal de transition et les états p de l'oxygène sont susceptibles d'augmenter anisotropiquement la forte polarisabilité de l'oxygène, et ainsi d'induire le comportement ferroélectrique (incipient). Par réduction du rutile stoechiométrique, un comportement semiconducteur de type n est obtenu (Rao et Subba Rao 1974), entraînant la formation de ions  $\text{Ti}^{3+}$  ou de vacances d'oxygène. Des particules colloïdales de  $\text{TiO}_2$  des deux phases, chargées de catalyseurs adéquats, sont de plus en plus étudiées dans des schémas de photodissociation de l'eau" (Grätzel 1985); là aussi la nature semiconductrice des transporteurs semble importante. Les monocristaux d'anatase pure ne peuvent pas être synthétisés en laboratoire, car quelques pour cent d'alumine sont indispensables pour les stabiliser (Grunin et al. 1976). Par conséquence l'anatase n'a pas été étudié autant que le rutile.

Nous présentons de nouvelles mesures expérimentales de RPE pulsée et continue sur le  $\text{V}^{4+}$  dans les deux phases de  $\text{TiO}_2$ . Une discussion critique de la relation entre ces mesures et les expériences reportées dans la littérature, ainsi que leur interprétation et leur signification au vu des propriétés su-mentionnées sont proposées. Pour le rutile, il y a deux raisons principales de reprendre ce domaine déjà largement étudié: d'une part l'existence d'un mécanisme de relaxation spin-réseau par "processus direct" reporté par Zverev (Zverev 1963), qui devrait être complètement inhibé (Stoneham 1965) pour un ion de Kramers dans des poudres ultrafines utilisées dans les expériences catalytiques (Moser et Grätzel 1983);



d'autre part les amplitudes de séparation des niveaux d'énergie (Shimizu 1967, Hyland 1968), déduites de résultats expérimentaux précédents (Zverev et Prokhorov 1960, Gerritsen et Lewis 1960), qui ne montrent pas un niveau excité à  $650\text{ cm}^{-1}$ , sensé être engagé dans un processus de relaxation spin-réseau de type Orbach (Zverev 1963), et qui n'est pas consistant avec les résultats d'une simple théorie de "ligand field"  $\text{MO}_6$  (Grätzel et Rotzinger 1985). Pour la phase anatase, très peu de travaux ont été effectués et l'un de nos intérêts était d'observer la transformation structurale anatase-rutile qui a lieu irréversiblement lorsque le matériel est chauffé à  $700^\circ\text{C}$ .

Le ion  $\text{V}^{4+}$  est isoélectronique avec le défaut  $\text{Ti}^{3+}$ , créé par réduction ou irradiation UV (en présence de capteurs de trous adéquats, (Howe et Grätzel 1985)), mais par contre est bien plus facile à identifier grâce à sa structure hyperfine prononcée.

## VI.2: DETAILS EXPERIMENTAUX

### A) préparation des poudres de $TiO_2$ dopées au vanadium

Nous avons préparé les poudres ultrafines par une procédure dérivée directement de celle décrite pour la préparation de sols de  $TiO_2$  colloïdal bien caractérisé (Moser et Grätzel 1983). Le  $TiCl_4$  (Fluka, puriss.) a été encore purifié par distillation sous vide ( $40^\circ C$ , 20 Torr) pour obtenir un liquide incolore. Le matériel purifié (5 g) doit être ajouté à 200 ml d'eau avec précaution, car la réaction



est fortement exothermique ( $-63$  Kcal/mole). Il est de plus impératif de contrôler la température de la solution, car de celle-ci dépend la vitesse de nucléation des particules. Pour éviter la formation de noyaux à ce stade de la préparation, la solution est maintenue au-dessous de  $0^\circ C$  par un bain de  $CaCl_2$  mélangé à de la glace fondante. Le  $TiCl_4$  est incorporé goutte-à-goutte, au début très lentement, de sorte que la température ne s'élève jamais au-dessus de  $0^\circ C$ . Le dopage du  $TiO_2$ , par du vanadium de valence 4+, est réalisé par adjonction d'une quantité judicieuse de  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$  (Fluka, purum) au 200 ml d'eau avant la dissolution des 5 gr de  $TiCl_4$ . Par quantité judicieuse, on entend la quantité correspondant au choix de la concentration désirée de vanadium par rapport au titane. La solution produite possède un pH de 0,5. Sa coloration bleue est caractéristique des ions vanadyles  $[VO(H_2O)_4]^{2+}$ . Si un faisceau laser He-Ne est dirigé à travers la solution, la lumière n'est pas diffusée, indiquant

par là qu'aucune particule n'est encore formée à ce stade. La solution bleue a été ensuite dialysée durant 1 heure contre une solution de  $\text{VOSO}_4$  de même concentration et par la suite dans de l'eau pure jusqu'à ce que le sol atteigne un pH d'environ 2,7. Durant la dialyse, la disparition remarquable de la couleur bleue, due au  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  en solution, et l'apparition d'une suspension transparente jaunâtre indique l'incorporation du  $\text{V}^{4+}$  dans la matrice de  $\text{TiO}_2$  durant sa formation.

La détermination précise du contenu en  $\text{TiO}_2$  après la dialyse a été effectué comme décrit précédemment (Moser et Grätzel 1985). Typiquement, le sol obtenu contient environ 10 g  $\text{TiO}_2$  par litre. La microscopie électronique et la technique de "quasi-elastic light-scattering" montrent qu'il est constitué par des particules sphériques de 100 à 200 Å de diamètre.

Finalement, la préparation d'échantillons en poudre est réalisée par évaporation du sol à 40 °C, sous pression réduite, en répétant les lavages avec de l'eau. La diffraction électronique et les rayons X indiquent que les agrégats ultrafins de dioxyde de titane dopés sont composés d'un mélange de phase amorphe et de phase anatase. Néanmoins, aucune trace ni de la phase rutile, ni d'autres, ne peuvent être détectée. La conversion de la poudre d'anatase en rutile est effectuée en chauffant dans l'air les échantillons dans un récipient en quartz durant 14 heures à 700 °C.

### B) les monocristaux

Les monocristaux ne sont disponibles que dans la forme rutile. Pour l'anatase on trouve bien des cristaux naturels en provenance du Binntal (Valais), mais ils sont généralement dopés en fer. Nous avons étudié un monocristal de rutile crû par la technique de Verneuil. Le contenu nominal

de l'impureté  $V^{4+}$  était de 0,02 %. Une partie de ce cristal a été moulue dans le but de vérifier les résultats trouvés dans les échantillons dispersés, produits par la méthode décrite au point A).

### VI.3: Calculs de champ cristallin

Les propriétés magnétiques du  $V^{4+}$  dans le  $TiO_2$  peuvent être décrites par une théorie de champ cristallin intermédiaire: les interactions spin-orbite et Zeeman étant toutes deux beaucoup plus petites que le champ cristallin, elles sont traitées comme perturbation de ce dernier. Nous avons utilisé un simple modèle de charges ponctuelles pour calculer les niveaux d'énergie des orbitales dans le cristal (Hutchings 1964). Dans un tel modèle, on suppose que l'orbite de l'électron  $3d_1$  n'a pas de recouvrement spatial avec les charges ponctuelles qui représentent les autres ions du cristal. Si tel n'était pas le cas, des divergences apparaîtraient dans le calcul de l'énergie potentielle de l'électron dont la position serait délocalisée en partie sur la charge créant le potentiel. On suppose en plus que l'électron est confiné autour du site de l'impureté paramagnétique, dans un rayon petit en regard de la distance le séparant des autres ions. De cette manière, on a la possibilité de calculer le potentiel dans ce volume en le développant en une somme de polynômes de Legendre, puis en une somme de produits d'harmoniques sphériques en vertu du théorème d'addition, i.e.

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi r^l}{2l+1} \left( \sum_{j=1}^k \frac{q_j}{R_j^{l+1}} (-1)^m Y_l^m(\theta_j, \varphi_j) \right) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (VI.2)$$

où  $Y_l^m$  sont les harmoniques sphériques,  $k$  le nombre de voisins considérés,  $R_j$  la distance entre la charge  $q_j$  et le noyau où l'électron se trouve confiné et  $r$  la distance entre l'électron et son propre noyau.

En s'appuyant sur le théorème de Wigner-Eckart, on remplace encore les harmoniques sphériques par les opérateurs équivalents de spin. Ainsi l'hamiltonien pour le champ cristallin devient

$$H_{\text{cryst.}} = -|e| \sum_{l,m} \gamma_l \langle r^l \rangle C_l^m O_l^m \quad (\text{VI.3})$$

où  $O_l^m$  sont les opérateurs de Stevens,  $\gamma_l$  et  $C_l^m$  sont des paramètres que l'on explicite dans l'annexe II.

La covalence qui existe entre les ions d'un cristal réel, confirmée dans notre cas par la présence d'interactions superhyperfines avec les titanes plus proches voisins (Madacsi et al. 1982, Yamaka et Barnes 1964, Newman et Rowan 1972), est prise en considération empiriquement en permettant aux moyennes radiales  $\langle r^2 \rangle$  et  $\langle r^4 \rangle$  de prendre des valeurs différentes de celles calculées pour le ion libre  $V^{4+}$ . Ces valeurs sont ajustées de manière à faire coïncider les valeurs expérimentales du tenseur  $g$  avec celles que l'on calcule en considérant l'interaction spin-orbite. Elles deviennent de plus en plus grandes à mesure que croît la covalence. Dans la base constituée par les orbitales atomiques  $d$ , les opérateurs de champ cristallin de symétries cubique et tétragonale sont diagonaux, tandis que celui de symétrie orthorhombique ne l'est pas: il mélange les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{3z^2-r^2}$ . Tous les ions oxygène ont été représentés par une charge 2- et tous les ions métalliques titane par une charge 4+. Nous avons effectué les sommations nécessaires, en considérant plus de 4000 ions, à l'aide d'un ordinateur personnel HP9816S. Nous avons répété les calculs pour le site substitutionnel dans les cristaux de la forme rutile:  $TiO_2$ ,  $\beta-V_2O_5$ ,  $GeO_2$ ,  $RuO_2$  et  $SnO_2$ . En ce qui concerne l'anatase, nous avons étudié les sites substitutionnel et interstitiel. Nous avons choisi  $\langle r^2 \rangle$  et  $\langle r^4 \rangle$  de telle sorte que les résultats théoriques obtenus pour le tenseur  $g$  correspondent au mieux aux valeurs expérimentales dans le cas du  $TiO_2$ , et aux valeurs publiées (Siegel 1964, Kickuchi et al. 1965, Umeda et al. 1966) pour les autres cristaux, à l'exception du  $RuO_2$ . Dans ce dernier cas, nous les avons ajustées en fonction des valeurs théoriques des niveaux d'énergie

obtenus par la méthode de APW-LCAO ("Augmented Plane Wave and Linear Combination of Atomic Orbitals"), pour des raisons que l'on développera dans la section E. Les paramètres cristallins et RPE sont rassemblés dans la Table (6.1). Un schéma de la cellule primitive et des axes que nous avons définis est représenté à la Fig.(6.1) pour le rutile et à la Fig.(6.2) pour l'anatase. La structure cristalline du rutile est décrite par le groupe spatial  $D_{4h}^{14}$ . La cellule unitaire est tétragonale et contient deux atomes du métal de transition. Les oxygènes se situent aux sommets d'un octaèdre déformé, produisant en son centre un champ électrique orthorhombique de symétrie ponctuelle  $D_{2h}$ . Ce champ lève complètement la dégénérescence orbitale de l'électron  $3d_1$ . Il y a deux sites qui sont équivalents, mis à part une orientation des axes tournée de  $90^\circ$  autour de la direction de l'axe tétragonal c du cristal. Lorsque le champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  est dirigé soit dans le plan (1,0,1), soit dans le plan (-1,0,1), le spectre de RPE est composé de 8 transitions hyperfines dues au spin nucléaire de 7/2 du vanadium, à la place des 16 pour toutes les autres directions.

La structure cristalline de l'anatase est décrite par le groupe spatial  $D_{4h}^{19}$ . La symétrie ponctuelle du site du titane est tétragonale-scalénoédrale  $D_{2d}$ . Il y a deux sites équivalents mis à part une rotation de  $90^\circ$  des axes autour de l'axe tétragonal du cristal. Le spectre de RPE peut donc être décrit seulement par deux valeurs de g et deux valeurs de A. La symétrie est trop haute pour lever complètement la dégénérescence orbitale de l'électron  $3d_1$ .

Les fonctions et valeurs propres de l'hamiltonien du champ cristallin pour l'électron  $3d_1$  du vanadium, dans un site substitutionnel du titane dans le rutile et dans l'anatase, sont montrés par les Figs.(6.3 et 6.4) respectivement. Nous trouvons que l'état fondamental des orbitales d est dégénéré dans le cas du spin se trouvant sur un site substitutionnel dans

l'anatase: dans ces conditions, un spectre de RPE n'est envisageable qu'à très basse température, à la suite d'un effet Jahn-Teller.

Expérimentalement, le spectre que l'on observe est détectable jusqu'à la température ambiante. De ce fait, nous avons envisagé la présence du centre paramagnétique sur un site interstitiel, pour lequel nous présentons les résultats des calculs à la Fig.(6.5). Lorsqu'un ion vanadium est inséré dans le réseau sur un site interstitiel, une compensation de charges doit avoir lieu pour assurer la neutralité du système. Nous avons considéré deux mécanismes:

1) Les 4 titanes plus proches voisins qui se trouvent dans le plan x-y capturent chacun un électron.

2) Les 4 titanes second plus proches voisins qui se trouvent placés aux sommets d'un tétraèdre allongé prennent chacun un électron.

Les valeurs calculées que l'on obtient avec le deuxième mécanisme se rapprochent plus des valeurs expérimentales. Il faut néanmoins souligner qu'une multitude d'autres schémas de compensations peuvent en faire autant. Il est important de noter que la séquence des niveaux d'énergie obtenue en ne considérant que les oxygènes plus proches voisins (Figs.6.3c et 6.4b) n'est pas la même que celle obtenue avec 4000 ions (Figs.6.3b et 6.4a). La Fig.(6.6) montre la convergence de la séquence des niveaux que l'on calcule en fonction du rayon d'une boule fictive délimitant les ions que l'on prend en considération. A titre de comparaison, nous avons étudié deux types de modèles de "ligand field" qui tiennent compte a priori de la covalence: les modèles de recouvrement angulaire et de combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Tous deux sont restreints aux oxygènes plus proches voisins. On admet généralement que le modèle de recouvrement angulaire (Jørgensen 1965) est approprié dans la situation de liaisons covalentes faibles. Nous avons introduit les deux sortes de liaisons antiliantes  $\sigma$  et  $\pi$  dans nos calculs pour le site substitutionnel du rutile. De la sorte, la dégénérescence des



niveaux est complètement levée, comme l'impose la symétrie du cristal. Le schéma des niveaux d'énergie orbitale que l'on détermine par cette méthode est montré dans la Fig.(6.3e). Ce même modèle a été utilisé précédemment (Meriaudeau et al. 1970) pour interpréter les données expérimentales de RPE, attribuées au centre paramagnétique  $Ti^{3+}$  dans un site substitutionnel de l'anatase. Ces résultats sont reproduits à la Fig.(6.4d). Des calculs de LCAO, restreints à la molécule  $MO_6$ , pour le site substitutionnel du rutile et de l'anatase, ont été reportés par Grätzel et Rotzinger (Grätzel et Rotzinger 1985). Les schémas des niveaux qu'ils ont trouvés, sont montrés dans les Fig.(6.3d et 6.4c).

Les déviations des valeurs principales du tenseur gyromagnétique  $g$ , de celle de l'électron libre, sont données par les perturbations de deuxième ordre du champ cristallin par les interactions spin-orbite et Zeeman. A nouveau, comme conséquence de la covalence, la constante de couplage spin-orbite dans le cristal réel est plus petite, d'un facteur de réduction orbitale  $k$ , que celle du ion libre. La valeur de  $k$  peut être obtenue à partir des constantes hyperfines expérimentales, comme on le verra ultérieurement (voir Eq.(VI.5)).

Pour le site substitutionnel dans le rutile, les déviations du tenseur  $g$  sont:

$$\begin{aligned}\Delta g_x &= c \frac{(1-a^3)^{1/2}}{E_{yz}}^2 \\ \Delta g_y &= c \frac{(1+a^3)^{1/2}}{E_{xz}}^2 \\ \Delta g_z &= c \frac{4}{E_{xy}}\end{aligned}\tag{VI.4}$$

et pour le site interstitiel dans l'anatase:

$$\begin{aligned}\Delta g_x &= 2k\lambda \frac{1}{E_{yz}} \\ \Delta g_y &= 2k\lambda \frac{1}{E_{xz}} \\ \Delta g_z &= 8k\lambda \frac{1}{E_x^2 - y^2}\end{aligned}\tag{VI.5}$$

avec  $c = \frac{2k\lambda}{1+\alpha^2}$ ,  $E_i$  étant les niveaux d'énergie des orbitales d covalentes,  $k$  le facteur de réduction,  $\lambda$  la constante de couplage spin-orbite du ion libre (Abragam et Bleaney 1970) et  $\alpha$  le coefficient de mélange des orbitales causé par la symétrie orthorhombique.

Les niveaux d'énergie du champ cristallin sont aussi relevant des résultats de relaxation des spins. Tous les niveaux excités possèdent une énergie beaucoup plus grande que celle correspondant à la température de Debye. Cela implique, en particulier, qu'un processus de relaxation spin réseau de type Orbach est impossible; et, plus généralement, que la relaxation par la modulation du champ cristallin induite par les phonons est très lente.

Le couplage hyperfin est plus petit que les interactions Zeeman et spin-orbite et est déterminé en deuxième ordre de perturbation du niveau fondamental résultant des calculs de champ cristallin. Pour des niveaux fondamentaux du type  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{3z^2-r^2}$ , nous avons trouvé que la constante dipolaire hyperfine dans la direction  $z$  est donnée par:

$$A_z^{\text{dip}} = -\frac{\mu_0}{4\pi} g_s g_n \beta \mu_n \langle r^{-3} \rangle \left( \frac{4}{7} \frac{1-\alpha^2}{1+\alpha^2} + \Delta g_z + \frac{3}{14} (\Delta g_x + \Delta g_y) - \frac{1}{3} (\Delta g_x + \Delta g_y + \Delta g_z) \right)\tag{VI.6}$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide,  $g_s \beta / \hbar$  le rapport gyromagnétique de l'électron libre,  $g_n \mu_n / \hbar$  celui du noyau,  $\beta$  le magnéton de Bohr,  $\mu_n$  le

magnéton nucléaire,  $\alpha$  le coefficient de mélange orthorhombique et  $\langle r^{-3} \rangle$  la valeur moyenne de  $r^{-3}$  sur le niveau orbital fondamental dans le cristal covalent. Le rapport des valeurs de  $\langle r^{-3} \rangle$  de l'équation ci-dessus et du ion libre donne le facteur de réduction orbitale  $k$ . Les résultats sont groupés dans la Table (6.2).

#### VI.4: RESULTATS DE RPE

Nous avons observé le spectre RPE en bande X du  $V^{4+}$  dans un monocristal de rutile, dans une poudre obtenue par broyage d'un morceau de cristal et dans plusieurs échantillons de poudre préparés à partir de solutions colloïdales, à des températures comprises entre 4,2 et 300 K (voir Fig.(6.7)). Les paramètres RPE des spectres de poudre ont été dérivés par comparaison des spectres expérimentaux et calculés (cf annexe III). Le meilleur ajustage a été obtenu en utilisant les paramètres trouvés à l'aide du spectre du monocristal. Ils sont recueillis dans la Table (6.1) et sont en bon accord avec les résultats publiés (Zverev et Prokhorov 1960, Gerritsen et Lewis 1960). Dans le cas du monocristal à basse température, nous avons observé le couplage superhyperfín de 1 gauss provoqué par le noyau du titane plus proche voisin de l'impureté paramagnétique, reporté précédemment (Madacsi et al. 1982, Yamaka et Barnes 1964, Newman et Rowan 1972). La largeur des raies de résonance hyperfine, à basse température, est bien plus petite que 1 gauss, c'est à dire beaucoup moins que ce qui a été reporté initialement (Zverev 1963). Dans les trois sortes d'échantillons de rutile nous avons mesuré  $T_1$  dans la transition hyperfine la plus haute en champ, entre 4,2 et 77 K, par la méthode des échos de spins. L'amplitude de l'écho de spins suivant une séquence d'impulsions  $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$  est enregistrée en fonction du temps séparant cette séquence et une impulsion microonde qui inverse la population des spins. La Fig.(6.8) montre le retour vers l'équilibre de la magnétisation longitudinale en fonction du temps. On vérifie que l'inversion est presque complète au début de l'enregistrement. Les résultats des mesures de  $T_1$  en fonction de la température dans le monocristal et dans la poudre obtenue par broyage sont identiques (voir Fig.(6.9). A 4,2 et 18 K, nous avons étudié la dépendance

du temps de relaxation en fonction du champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  et de la fréquence des microondes. A fréquence constante, nous n'avons pas mesuré de différence entre la raie hyperfine la plus basse en champ et celle la plus haute, les raies intermédiaires relaxant plus rapidement à cause des recouvrements. Aucune variation de  $T_1$  n'a pu être mise en évidence dans la transition la plus haute en champ pour des fréquences microondes entre 8 et 11 GHz. Dans la Fig.(6.10), nous montrons la dépendance de  $T_1$  à 4,2 K, en fonction de l'orientation du monocristal. A mesure que la séparation en champ des transitions hyperfines diminue, la relaxation devient plus rapide. Les valeurs de  $T_1$  aux plus hautes températures (voir Fig.(6.9) sont indépendantes de la concentration et varient en température comme  $T^7$  sur plusieurs décades. A basse température, la variation suit approximativement une loi en  $T^1$  sur une demi décade, mais ici  $T_1$  varie avec la concentration.

A la Fig.(6.11) nous avons représenté la largeur de la raie de la transition hyperfine la plus haute en champ dans le monocristal en fonction de la température. Sur un ordre de grandeur la dépendance en  $T^9$  ajuste très précisément nos résultats.

L'anatase a été étudié en RPE continue sous forme de poudre et de solution colloïdale. Dans les deux cas la taille des particules est très petites (200 Å environ pour le colloïde; la poudre semble être constituée par des amas de particules de 200 Å, de l'ordre de 2000 Å). Entre 4,2 et 300 K, le même spectre, montré à la Fig.(6.12), est observé. Il correspond bien à un spin électronique de 1/2 et un spin nucléaire de 7/2 d'un environnement de symétrie tétragonale. Aucun élargissement des raies n'a été observé en augmentant la température. Des spectres de poudre ont été enregistrés en bande K. Les paramètres de RPE ont été déterminés en ajustant les spectres expérimentaux sur des spectres simulés. A cause de la faible taille des particules d'anatase, l'élargissement inhomogène est très important. La convolution du spectre calculé avec une raie de forme

lorentzienne de largeur à mi-hauteur de 25 gauss donne de bons résultats, comme le démontre la Fig.(6.12), avec les paramètres énumérés dans la Table (6.1).

Les temps de relaxation spin-réseau mesurés entre 4,2 et 77 K dans 3 échantillons de poudre anatase de concentrations nominales de vanadium différentes, sont présentés sur la Fig.(6.13). Comme dans le rutil, les courbes de relaxation observées à basses températures varient avec la concentration, alors qu'à plus hautes températures, ce n'est plus le cas. Au dessus de 20 K, la variation de  $T_1$  en fonction de la température suit une loi de puissance d'exposant 5,7. Comme déjà dit, nous n'avons pas observé d'élargissement de raie, qui naturellement devrait être plus important que 25 gauss, jusqu'à la température ambiante.

## VI.5: DISCUSSION

Dans le rutile,  $g_x$  et  $g_y$  diffèrent seulement de 0,1 %. Cela a été considéré comme une indication d'une distorsion qui n'est pas très différente de tétragonale (Gerritsen 1960), et qui par conséquent devrait permettre l'application de la théorie d'Abragam et Pryce (Bleaney 1950, Abragam et Pryce 1951, Réi 1962). Mais lorsqu'on le fait, le résultat est décevant (Gerritsen 1960). Dans l'approximation d'Abragam et Pryce, les valeurs de  $g_{\text{para}}$  et  $g_{\text{perp}}$  sont déduites par diagonalisation simultanée des opérateurs de champ cristallin de symétrie tétragonale et d'interaction spin-orbite, à l'intérieur du sous-espace du triplet orbital fondamental du champ cristallin de symétrie cubique, en ignorant tous les couplages avec le doublet supérieur. Il est facile de montrer, à partir de l'Eq.(VI.3), que dans une symétrie orthorhombique, la valeur de  $g_x$  peut être très proche de celle de  $g_y$ , voire même égale, tandis que le coefficient  $\alpha$  de mélange lui est très différent de zéro. Dans ces circonstances, l'approximation d'Abragam et Pryce n'est pas adéquate. Lorsque cette théorie est appliquée à l'anatase, de mauvais résultats sont obtenus, bien que la symétrie du champ cristallin soit tétragonale. Cela est provoqué par la présence de termes de plus haut degré dans la traitement de perturbation par l'interaction spin-orbite, qui relie l'état fondamental au doublet excité. Ces termes deviennent importants lorsque la séparation en énergie des niveaux, causée par la déformation tétragonale, n'est plus faible comparativement à l'amplitude de la séparation des niveaux dans le champ cristallin de symétrie cubique.

Ainsi le schéma des niveaux résultant de l'hamiltonien du champ cristallin complet, comme montré aux Fig.(6.3, 6.4 et 6.5), doit être utilisé comme point de départ pour déterminer les paramètres de RPE. Par

inspection des Fig.(6.3 et 6.4), on remarque que les modèles de charges ponctuelles, de LCAO et de recouvrement angulaire, ne considérant que les oxygènes plus proches voisins, donnent tous le même état fondamental pour le site substitutionnel:  $d_{xz}$  pour le rutile et  $d_{xy}$  pour l'anatase. D'autre part, le modèle de charges ponctuelles considérant 4000 ions voisins, livre des états fondamentaux différents: un mélange de  $d_{x^2-y^2}$  avec  $d_{3z^2-r^2}$  pour le rutile et  $d_{xz}$  dégénéré avec  $d_{yz}$  pour l'anatase. Les valeurs expérimentales pour les valeurs principales des tenseurs  $g$  et  $A$  dans le rutile peuvent être en bon accord avec les Eq.(VI.3) et (VI.5) valides pour les états fondamentaux  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{3z^2-r^2}$  et  $d_{xy}$ , mais pas avec les équations correspondantes pour un état fondamental  $d_{xz}$  ou  $d_{yz}$ . Ainsi, si l'on suppose que  $V^{4+}$  se trouve dans un site substitutionnel du rutile, alors la séquence des niveaux d'énergie trouvée à l'aide des modèles  $MO_6$  doit être fausse contrairement à celle du modèle considérant 4000 ions.

Pour tester la validité de notre simple modèle de charges ponctuelles, nous l'avons appliqué au  $RuO_2$ , pour lequel les niveaux d'énergie orbitale ont été obtenus à partir de calculs de structure de bande APW-LCAO par Mattheiss (Mattheiss 1976). Pour n'importe quelle valeur raisonnable de  $\langle r^2 \rangle$  et  $\langle r^4 \rangle$ , nous avons trouvé la même séquence de niveaux que celle indiquée à la Fig.(6.14). Le meilleur accord est obtenu pour les valeurs figurant dans la Table (6.2). Puisque le modèle de 4000 charges ponctuelles donne des résultats satisfaisants en accord avec le modèle le plus sophistiqué et avec les résultats expérimentaux pour le rutile, nous estimons que pour l'anatase, nous pouvons faire plus confiance à ce modèle qu'à ceux de type  $MO_6$ . En conséquence, le signal que l'on observe par RPE dans l'anatase ne peut pas être attribué au  $V^{4+}$  dans un site substitutionnel (idem pour  $Ti^{3+}$ ).

Meriaudeau et Vedrine (Meriaudeau et Vedrine 1977) ont reporté que des ions  $V^{4+}$  détectés par ESCA ("Electron Spectroscopy for Chemical Analysis")



dans des poudres d'anatase n'apparaissent pas en RPE. Ils ont proposé que les ions de vanadium étaient localisés dans des petits flots de  $V_2O_4$  et ne donnaient pas de signal RPE. Cette hypothèse, n'est en fait pas nécessaire, car si les ions  $V^{4+}$  se substituent simplement aux  $Ti^{4+}$  dans l'anatase, ils ne peuvent pas être détecté par RPE. Un certain nombre de résultats sont disponibles sur le  $Ti^{3+}$ , qui est isoélectronique au  $V^{4+}$ , dans l'anatase. Meriaudeau et al. (Meriaudeau et al. 1970) ont trouvé un signal avec  $g_{para} = 1,959$  et  $g_{perp} = 1,990$  et, sur la base du modèle de recouvrement angulaire, l'ont attribué au  $Ti^{3+}$  substitutionnel (voir Fig.(6.4d)).

Récemment Howe et Grätzel (Howe et Grätzel 1985) ont observé le même signal ( $g_{para} = 1,957$  et  $g_{perp} = 1,988$ ), mais l'ont attribué à un ion  $Ti^{3+}$  interstitiel. Le ion libre  $Ti^{3+}$  possède une constante de couplage spin-orbite plus faible d'un facteur 0,6 et des moyennes radiales  $\langle r^2 \rangle$  et  $\langle r^4 \rangle$  plus élevées d'un facteur  $1,17^2$  et  $1,18^4$  respectivement, que le ion libre  $V^{4+}$ . En effet, le  $Ti^{3+}$ , possédant le même nombre d'électrons mais un nombre de protons plus petit, voit son électron  $3d_1$  moins bien confiné sur son noyau, d'où une interaction spin-orbite, proportionnelle à  $\langle r^{-3} \rangle$ , plus faible et de plus grandes moyennes radiales. De nos données sur le  $V^{4+}$  recueillies dans les Tables (6.1) et (6.2) et de l'Eq.(VI.4), nous nous attendons d'obtenir  $1,984 < g_x = g_y < 1,989$  et  $g_z = 1,981$ . Le faible accord entre  $g_z$  et la valeur expérimentale de  $Ti^{3+}$  indique probablement que les mécanismes de compensations de charges sont différents dans les deux systèmes. Howe et Grätzel (Howe et Grätzel 1985) ont aussi reporté que le signal du  $Ti^{3+}$  obtenu par irradiation UV est stable, à basse température seulement. L'intensité du signal du  $V^{4+}$  que l'on a observé ne varie pas au cours du temps, même à température ambiante. La migration des charges est apparemment plus importante pour le  $Ti^{3+}$ , appuyant de ce fait encore l'hypothèse de mécanismes de compensations de charges différents. Les valeurs attendues de  $g$  pour le  $Ti^{3+}$  dans le site substitutionnel du rutile,

déduites de celles du  $V^{4+}$ , sont  $1,963 < g_x = g_y < 1,975$  et  $1,982 < g_z < 1,988$ ; ici encore la compensation de charges du  $Ti^{3+}$  peut être invoquée pour expliquer la valeur de  $g_z = 1,941$  observée par Chester (Chester 1961).

Après transformation de la poudre d'anatase en rutile, par chauffage dans l'air à  $700^\circ C$ , les ions  $V^{4+}$  sont retrouvés dans le site substitutionnel. Ceci est similaire à ce qui a été observé dans le monocristal de rutile (Kubec et Sroubek 1972): dans l'état complètement oxydé, les  $V^{4+}$  sont substitutionnels; dans l'état légèrement réduit, ils sont interstitiels; et après forte réduction, du  $V^{3+}$  non-magnétique est obtenu. Il semble donc que très probablement nos poudres d'anatase devraient être légèrement réduites. Les poudres non-dopées se comportent comme des semiconducteurs de type n (Rao et Subba Rao 1974): ces propriétés peuvent être causées par les  $Ti^{3+}$  présents dans les matériaux légèrement réduits.

Considérons maintenant la relaxation de spin dans le rutile. En allant des basses vers les hautes températures, l'exposant de la variation du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  en fonction de la température change de 1 à 7 puis encore à 9. L'exposant de 1 est caractéristique d'un processus direct, précédemment proposé (Zverev 1963) comme mécanisme de relaxation à basse température. Les valeurs que l'on obtient sont fonction de la concentration des impuretés paramagnétiques. Elles sont plus grandes d'un facteur 10 que celles mesurées par Sanders et Rowan (Sanders et Rowan 1968), d'un facteur 200 que celles mesurées par Chingas et Rowan (Chingas et Rowan 1983) et d'un facteur 20 que celles mesurées par Zverev (Zverev 1963). De plus, nous n'avons trouvé ni la dépendance en  $B^2$ , ni la variation angulaire en  $\sin(2\theta)$  caractéristiques du processus direct d'un ion de Kramers. Par conséquent, nous proposons que les grandes valeurs de  $T_1$  sont dues uniquement à la relaxation spin-spin: pour un tel mécanisme, bien

entendu, l'effet de taille attendu (Stoneham 1965) dans les petites particules pour le processus direct devient caduc.

Pour un ion de Kramers, l'exposant 7 de la dépendance en température de  $T_1$  est inhabituel. Théoriquement, cela pourrait être la conséquence de la brisure de symétrie par le champ magnétique statique, qui mélange l'état fondamental avec des niveaux excités, qui devrait être associée à une dépendance en  $B^2$ . On n'a cependant pas observé un tel comportement. On peut envisager que la brisure de la symétrie soit due à l'interaction hyperfine, auquel cas le processus Raman ne dépendrait plus du champ magnétique statique; ce qui est conforme à ce que l'on a mesuré. Malheureusement, si l'on effectue une estimation de l'importance relative des différentes interactions qui peuvent briser la symétrie des états de la paire conjuguée de Kramers, on se rend compte qu'il faut abandonner l'idée d'un mécanisme de relaxation par la modulation du champ cristallin. En effet, en écrivant la relation complète qui relie le temps de relaxation  $T_1$  pour le processus Raman et la température:

$$\frac{1}{T_1} = \text{cste} \left( \left( \frac{g\beta B}{\Delta} \right)^2 + \left( \frac{A'}{\Delta'} \right)^2 + \left( \frac{kT}{\Delta''} \right)^2 \right) T^7 \quad (\text{VI.7})$$

On constate que pour le  $V^{4+}$  dans le  $TiO_2$ , en supposant  $\Delta = \Delta' = \Delta''$ , l'effet de l'interaction Zeeman (en bande X, B est de l'ordre de 3300 gauss) est environ 25 fois plus grand que celui de l'interaction hyperfine ( $I=7/2$ ,  $A'=200$  gauss), tandis que l'effet de la fréquence finie des phonons, pour une température de 20 Kelvin, est 50 fois plus grand que celui de l'effet Zeeman. C'est donc un processus en  $T^9$  que l'on aurait dû observer si la modulation du champ cristallin était le mécanisme de relaxation le plus important. On remarque encore qu'un processus en  $B^{2.7}$  était encore plus probable que celui en  $T^7$ . Bien que les couplages avec le champ cristallin soient généralement plus efficaces pour relaxer les spins

que les interactions spin-spin, cette règle est mise en défaut lorsque les couplages sont très faibles, comme dans le cas de centres F dans le KCl (Kravchenko et Vinetskii 1965 a et b). Lorsqu'on extrapole les données de largeur de raie de la Fig.(6.11), qui montrent la variation en  $T^9$  usuelle pour un ion de Kramers, vers le domaine des plus basses températures, de très longs temps de relaxation sont prédits pour ce mécanisme. Nous considérons ceci comme une indication que la variation en  $T^7$  n'est pas due au champ cristallin modulé par quelque phonons particuliers qui changeraient l'exposant de deux unités, mais plutôt qu'elle est due à des interactions spin-spin et plus spécialement à des interactions hyperfines. Comme point de départ pour estimer l'efficacité de ce dernier mécanisme, nous montrons à la Fig.(6.15) la relation entre  $\langle r^{-3} \rangle$ , déduit de l'Eq.(VI.5) et l'inverse du cube de la distance moyenne séparant les oxygènes et le vanadium (proportionnel à l'inverse du volume de l'octaèdre défini par  $MO_6$ ), valeurs rassemblées pour les différents cristaux de type rutile dans la Table (6.1). L'extrapolation de ces données pour une distance de séparation infinie est en excellent accord avec la valeur calculée de  $\langle r^{-3} \rangle$  du ion libre (Abragam et Bleaney 1970). Nous en déduisons que la modulation de la distance Ti-O par les phonons induit une modulation correspondante de  $\langle r^{-3} \rangle$  de la fonction d'onde de l'électron  $3d_1$  et par là de l'interaction hyperfine (voir Eq.(VI.5)). Pour un mécanisme de relaxation faisant intervenir la modulation de l'interaction hyperfine, les problèmes liés à la parité temporelle des états de spin d'une paire conjuguée de Kramers n'existent plus, car l'opérateur d'interaction hyperfine est impair. Il peut donc coupler ces deux états, et par là, permet la relaxation des spins électroniques par ce mécanisme. Comme la symétrie des états conjugués n'a plus besoin d'être brisée, l'inverse du temps de relaxation  $T_1^{-1}$  est proportionnel à  $T^7$ , sans dépendance en champ magnétique. Bien qu'un calcul complet du temps de relaxation soit

compliqué, on peut noter que pour l'interaction magnétique spin-spin, le "processus Raman anharmonique" devrait être quelques ordres de grandeur plus efficace (Kranendonk et Walker 1968) que le "processus Raman harmonique" (le seul qui participe à la relaxation par la modulation du champ cristallin). Nous estimons que des temps de relaxation de l'ordre de 1 s à 10 K peuvent être obtenus par ce mécanisme dans le cas de  $V^{4+}$  dans le rutile.

Au-dessus de 100 K, la largeur de raie augmente comme  $T^9$  avec la température, ce qui est caractéristique d'un processus de relaxation Raman par l'intermédiaire du couplage des spins avec le champ cristallin, pour un ion de Kramers. Précédemment, un processus Orbach vers un état excité à  $650\text{ cm}^{-1}$  a été proposé (Zverev 1963) dans cette gamme de température; mais nos calculs (voir Fig.(6.4)) montrent que cet état n'existe pas. De plus, en analysant les figures de l'article de Zverev (Zverev 1963), on se rend compte que ces données peuvent être ajustées aussi bien par une loi en  $T^9$ .

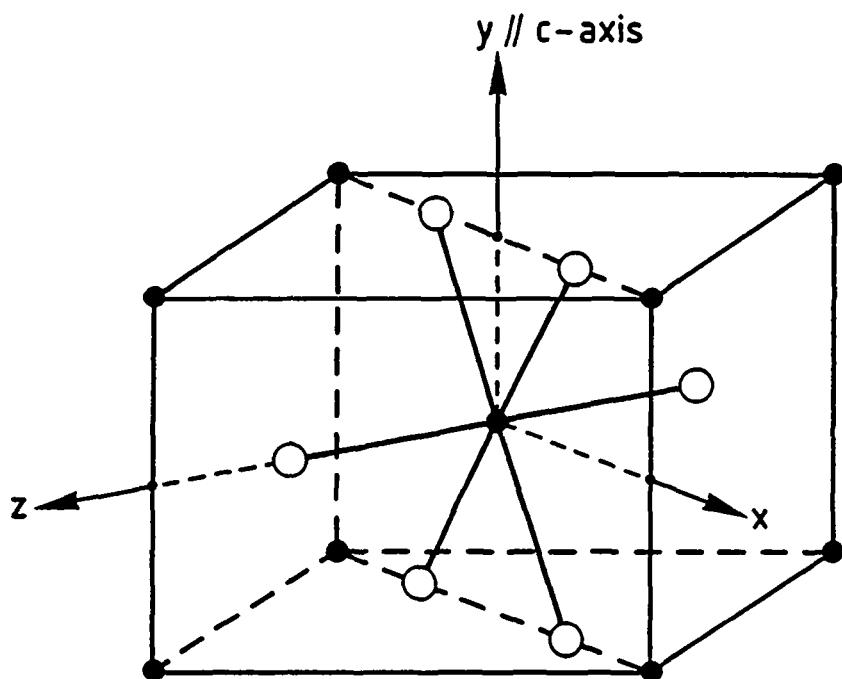
Nous n'avons pas pu identifier proprement le mécanisme de relaxation dans l'anatase (voir Fig.(6.13)). La relaxation est néanmoins plus lente que dans le rutile; l'inhabituel exposant de 5,7 pouvant être imputé à la position interstitielle du ion  $V^{4+}$  que l'on observe.

## VI.6: CONCLUSION

La séquence des niveaux d'énergie orbitale d'un électron  $3d_1$  sur le site du ion métallique dans la structure du rutile peut être calculé par un relativement simple modèle de charges ponctuelles, à la condition nécessaire de considérer un nombre suffisant de ions voisins. Pour réaliser une comparaison avec les données expérimentales obtenues par RPE, deux paramètres du modèle, en l'occurrence  $\langle r^2 \rangle$  et  $\langle r^4 \rangle$ , doivent être ajustés. Des valeurs raisonnables ont été obtenues pour les quatres cristaux de type rutile. Si seuls les oxygènes plus proches voisins sont pris en considération dans le calcul, les trois modèles de type  $MO_6$  envisagés (charges ponctuelles, LCAO et recouvrement angulaire) délivrent des résultats erronés pour le rutile. Par conséquent, nous avons estimé que le modèle de charges ponctuelles considérant un grand nombre de ions voisins était également plus fiable pour traiter le cas de la structure anatase. Si cela est correcte, alors les signaux observés par RPE du  $V^{4+}$  et du  $Ti^{3+}$  dans les poudres d'anatase sont dus à des ions se trouvant dans un site interstitiel.

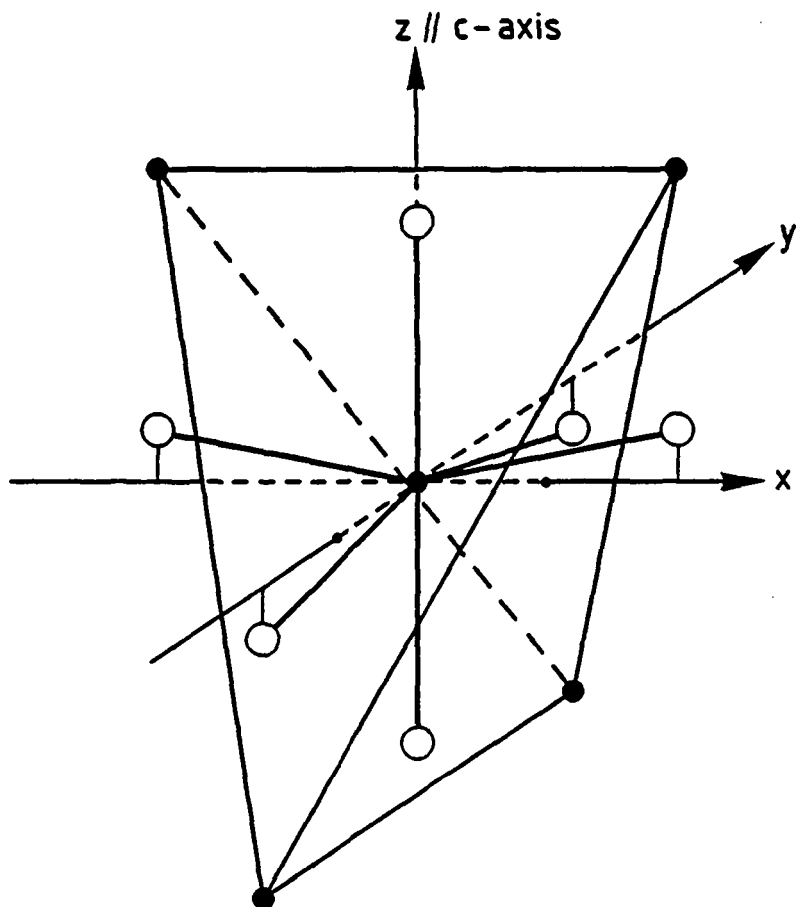
L'espacement des niveaux dans le rutile montre encore que la relaxation des spins sur le réseau par un processus Orbach est impossible. Nous avons montré expérimentalement que le processus précédemment identifié comme un processus Orbach est en fait le processus Raman de relaxation par modulation phononique du champ cristallin d'un ion de Kramers. Similairement, nos expériences ont montré qu'à basse température il n'y avait pas de processus de relaxation direct (contrairement à ce qui a été publié précédemment). Par conséquent, le rutile et l'anatase ne sont pas des candidats adéquats pour démontrer l'effet de taille sur la relaxation des spins. Dans une gamme de températures intermédiaires, nous pensons que

la relaxation ait lieu par modulation du couplage hyperfin (Kravchenko et Vinetskii 1965 a et b), ce qui est inhabituel pour un ion de métal de transition et contraire à ce qui a été suggéré (Zverev et Prokhorov 1960). Ainsi, le couplage dynamique de ces ions de Kramers avec le champ cristallin est faible, ce qui donne lieu à de relativement longs temps de relaxation.

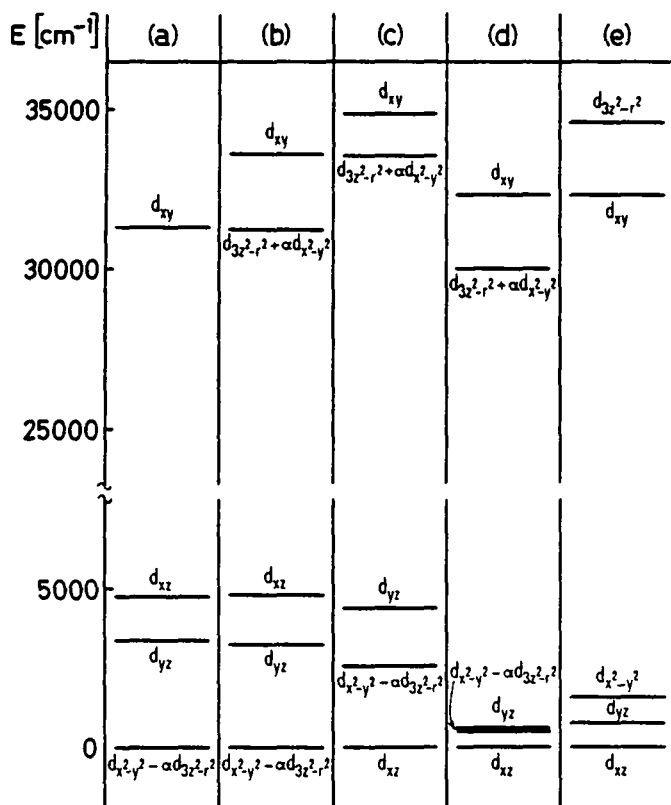


**Figure 6.1:** Structure de la cellule primitive du rutile. Les 6 anions d'oxygènes (o) qui se situent aux sommets d'un octaèdre créent un champ cristallin de symétrie orthorhombique ( $D_{2h}$ ) sur le site du cation métallique (\*).





**Figure 6.2:** Structure de la cellule primitive de l'anatase. Les 6 anions d'oxygènes (o) qui se situent aux sommets d'un octaèdre déformé, tout comme les cations métalliques (•) qui se situent aux sommets d'un tétraèdre, créent un champ cristallin de symétrie ponctuelle tétragonale ( $D_{2d}$ ) sur le site d'un cation ou sur le site interstitiel.



**Figure 6.3:** Niveaux d'énergie des orbitales  $3d^1$  du  $V^{4+}$  dans le site substitutionnel du  $TiO_2$  sous forme rutile.  $\alpha$  est le paramètre de mélange causé par la symétrie orthorhombique. Par le calcul on trouve que  $\alpha$  vaut 0,05.

a) Valeurs expérimentales déduites des facteurs  $g$  et du hamiltonien spin-orbite. On suppose dans ce cas que le niveau fondamental est

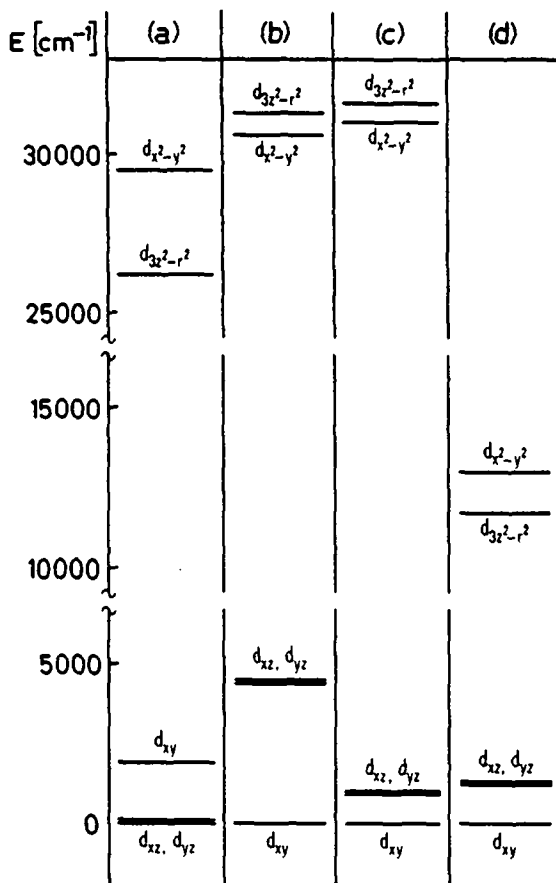
$$d_{x^2-y^2} - \alpha d_{3x^2-r^2}$$

b) Valeurs calculées avec le modèle de charges ponctuelles portant sur 4000 ions.

c) Valeurs calculées avec le modèle de charges ponctuelles ne considérant que les 6 plus proches oxygènes voisins.

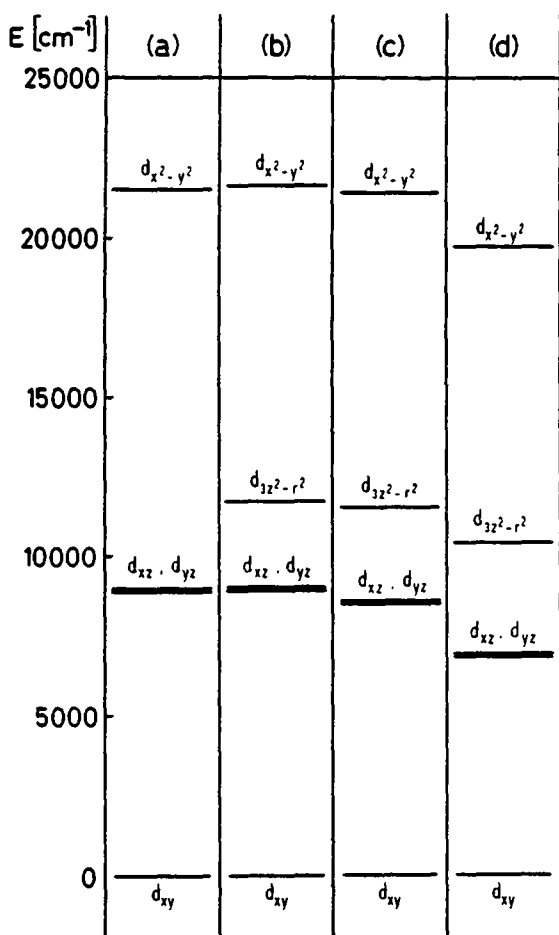
d) Résultats des calculs de LCAO (Grätzel et Rotzinger 1985)

e) Valeurs calculées avec le modèle de recouvrement angulaire, considérant les liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  anti-liantes avec les 6 plus proches oxygènes.



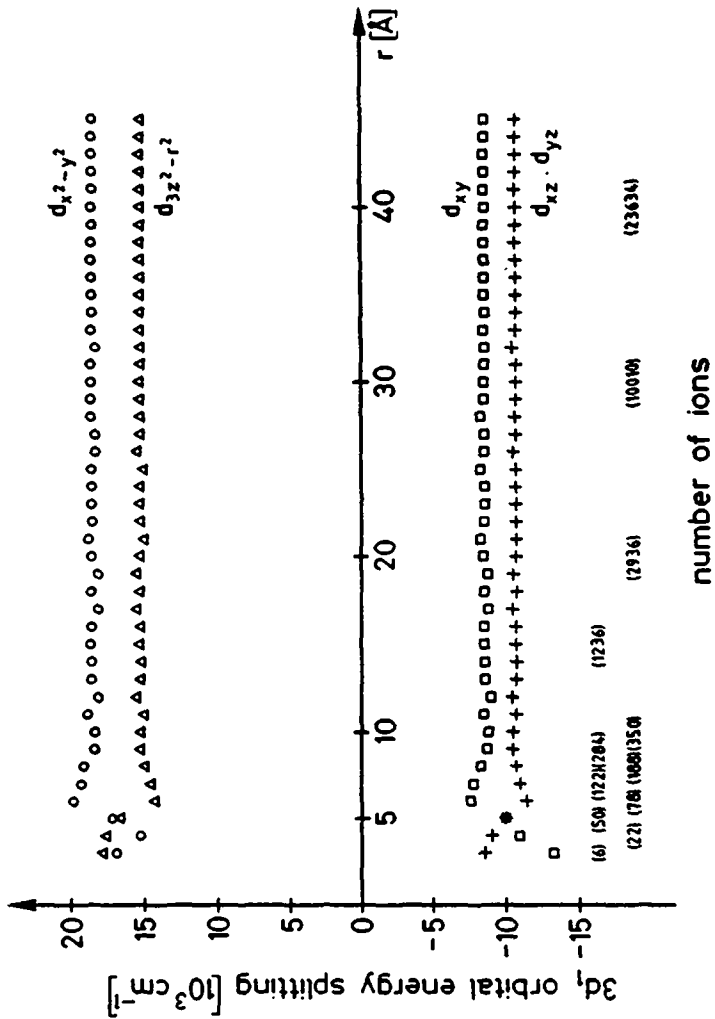
**Figure 6.4:** Niveaux d'énergie des orbitales  $3d^1$  du  $V^{4+}$  dans le site substitutionnel du  $TiO_2$  sous forme anatase.

- a) Valeurs calculées avec le modèle de charges ponctuelles portant sur 4000 ions.
- b) Valeurs calculées avec le modèle de charges ponctuelles ne considérant que les 6 plus proches oxygènes voisins.
- c) Résultats des calculs de LCAO (Gratzel et Rotzinger 1985)
- d) Résultats du modèle de recouvrement angulaire (Meriaudeau et al. 1970)

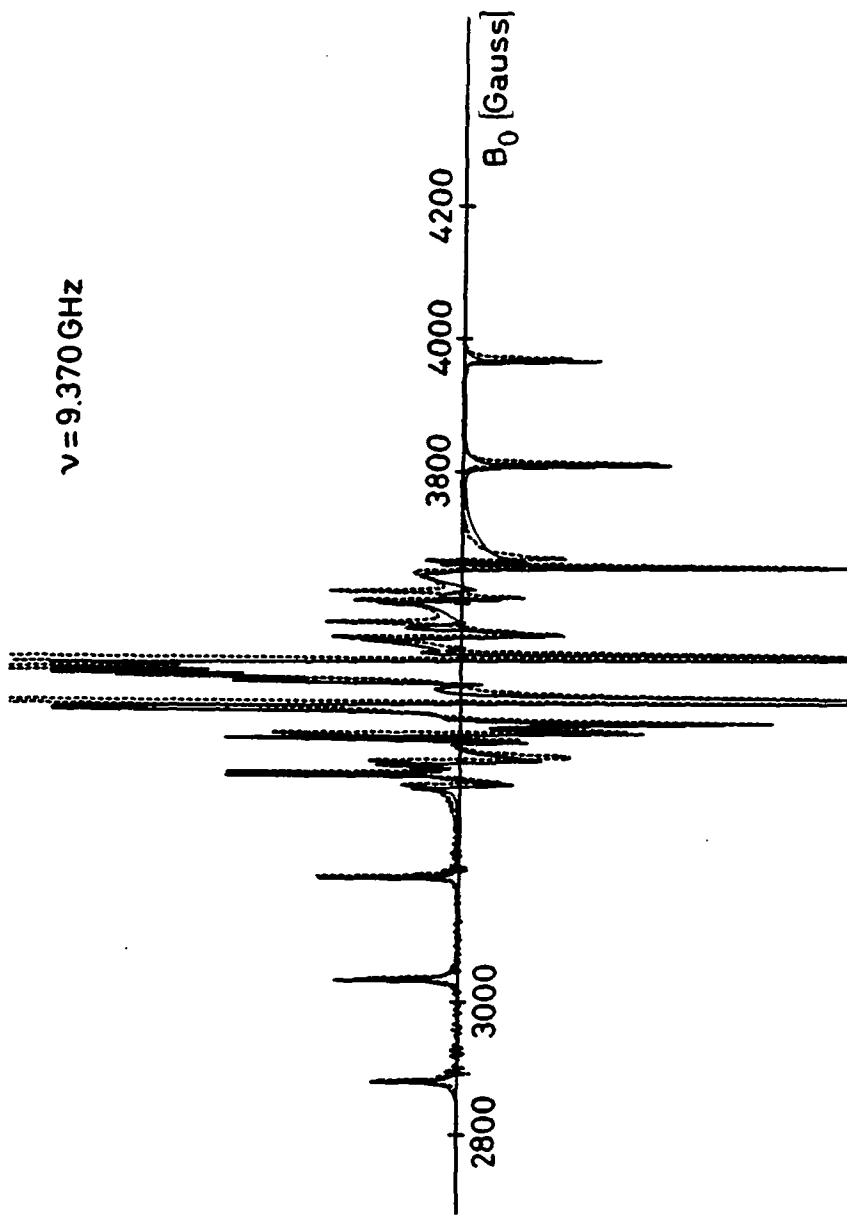


**Figure 6.5:** Niveaux d'énergie des orbitales  $3d^1$  du  $V^{4+}$  dans le site interstitiel du  $TiO_2$  sous forme anatase. Les calculs ont été effectués avec le modèle de 4000 charges ponctuelles.

- a) Valeurs expérimentales déduites des facteurs g et du hamiltonien spin-orbite. On suppose dans ce cas que le niveau fondamental est  $d_{xy}$ .
- b) Valeurs calculées en tenant compte d'une compensation de charges sur les 4 titanes seconds plus proches voisins qui se situent aux sommets d'un tétraèdre allongé.
- c) Valeurs calculées sans tenir compte de compensation de charges.
- d) Valeurs calculées en tenant compte d'une compensation de charges sur les 4 titanes plus proches voisins qui se trouvent dans le plan x-y.



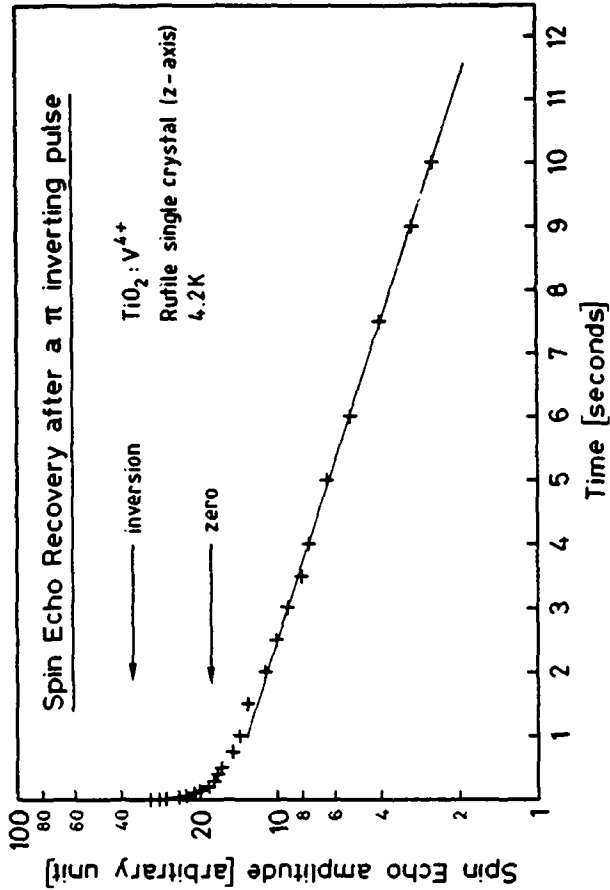
**Figure 6.6:** Etude de la convergence de la séquence des niveaux d'énergie des orbitales  $3d_1$  du  $V^{4+}$  dans le site substitutionnel du  $TiO_2$  anatase, en fonction du nombre de charges ponctuelles considérées (charges se trouvant à l'intérieur d'une sphère de rayon  $r$ ). On constate que la séquence devient stable à partir de 50 atomes seulement.



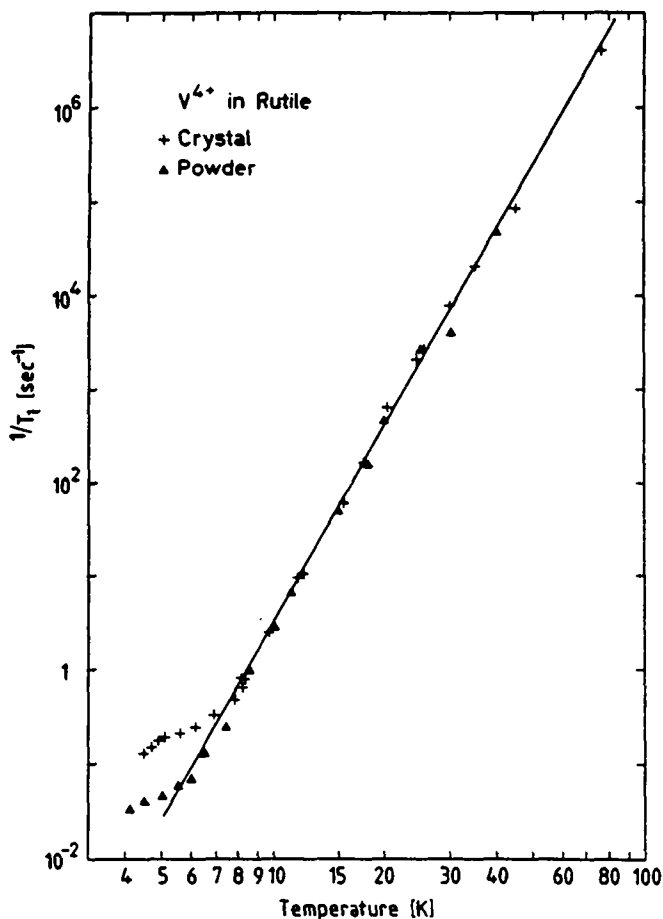
**Figure 6.7:** Spectre de poudre RPE du  $V^{4+}$  dans le site substitutionnel du  $TiO_2$  sous forme rutil.

— : spectre expérimental

..... : spectre obtenu par simulation numérique

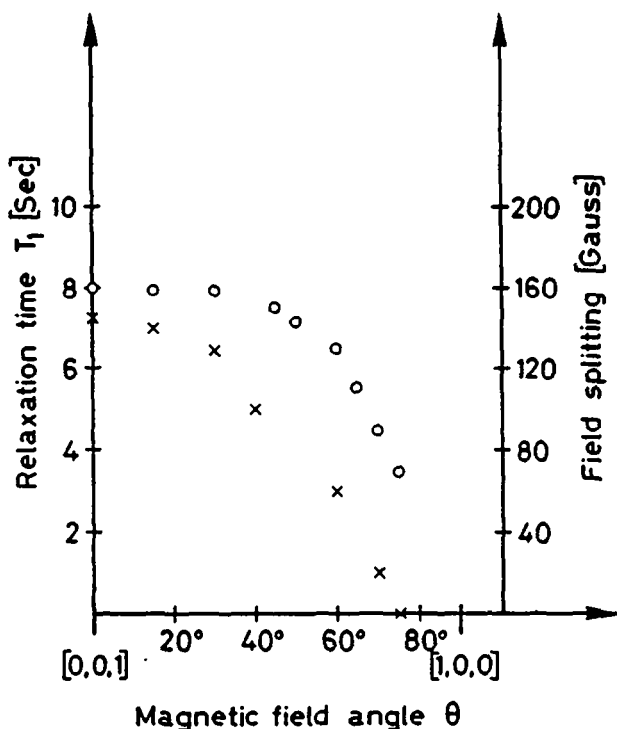


**Figure 6.8:** Logarithme de la différence d'amplitude des échos de spins de Hahn obtenus: 1) lorsque la population des niveaux de spins, avant la séquence d'impulsions de Hahn, est à l'équilibre; 2) lorsqu'elle a été inversée par une impulsion  $\pi$  un temps  $t$  plus tôt. On peut noter qu'une séquence de "saturation progressive" (agissant sur le taux de répétitions) a donné le même résultat pour  $t > 1$  s, ce qui exclut une "avalanche de phonons". La variation non-exponentielle peut être attribuée au régime de "cross-relaxation".



**Figure 6.9:** Dépendance en température du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  du ion substitutionnel  $V^{4+}$  dans le  $\text{TiO}_2$  sous forme rutile. Les mesures ont été effectuées à 9,3 GHz dans la raie hyperfine la plus haute en champ. La droite pleine représente une variation en température de  $T^7$ ; ce qui peut s'expliquer par un processus Raman d'un ion de Kramers, par un mécanisme d'interaction ou une brisure de symétrie d'origine hyperfine.  
 + : monocristal avec  $\vec{E}_0$  selon  $[0,0,1]$ . La concentration de vanadium est de 0,02 %. Une poudre préparée par broiement du monocristal donne le même résultat.  
 $\Delta$  : poudre dont la concentration de vanadium est de 0,01 %.





**Figure 6.10:** Pour le  $V^{4+}$  dans le site substitutionnel d'un monocristal de  $TiO_2$  rutile à raison de 0.02 % , les dépendances angulaires suivantes ont été comparées à 4,2 K:

x : temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  mesuré dans la raie la plus haute en champ.

o : séparation en champ magnétique des deux raies hyperfines les plus hautes en champ.

$T_1$  tel que nous le mesurons devient plus court lorsque les raies hyperfines se rapprochent. C'est une indication que l'interaction spin-spin domine à cette température.

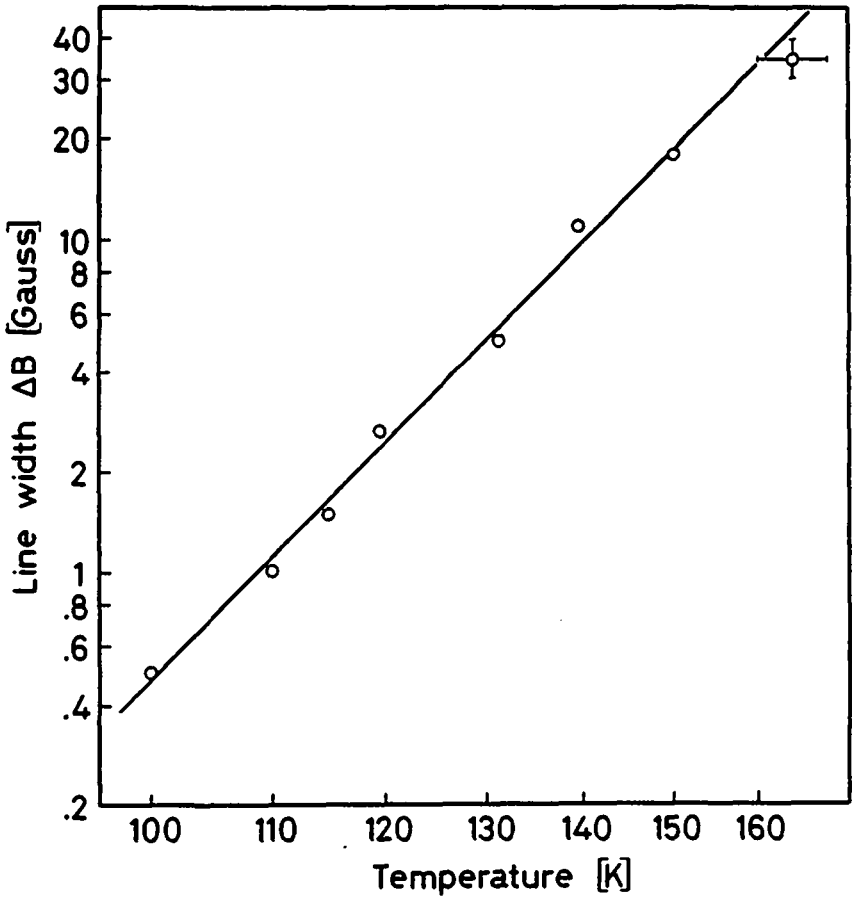
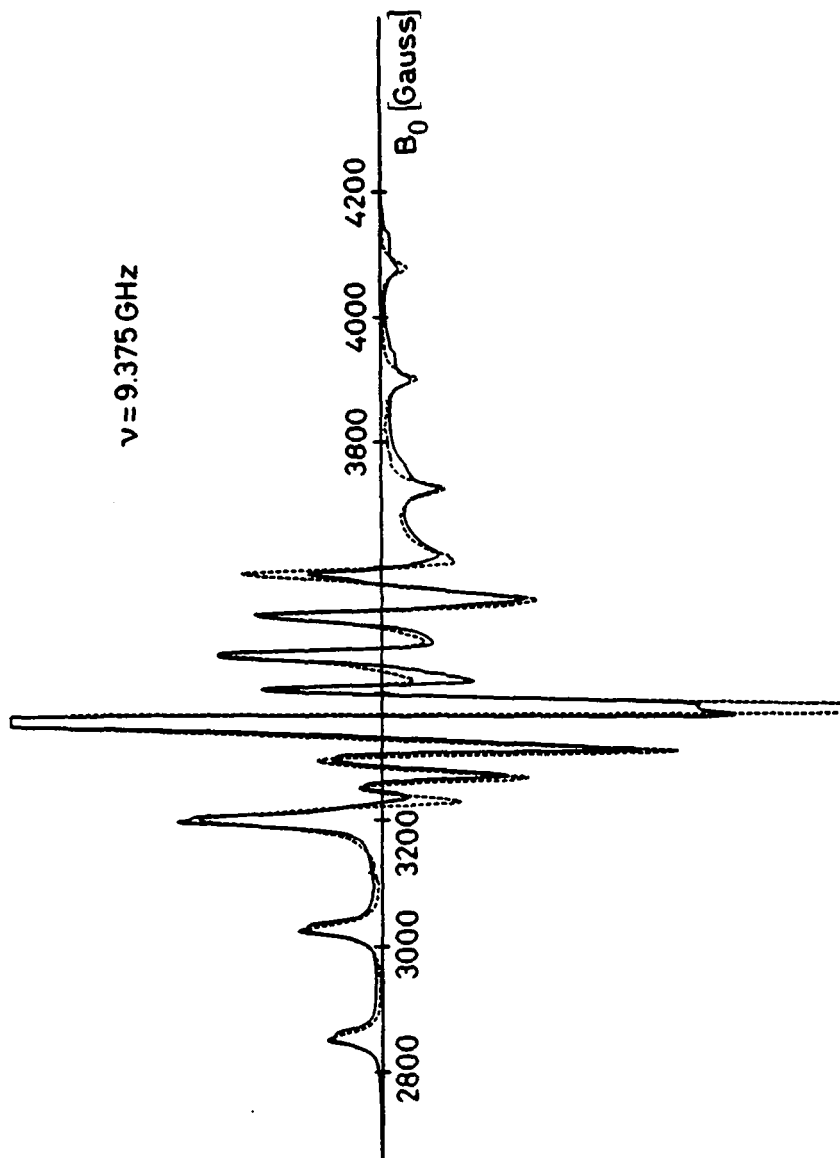


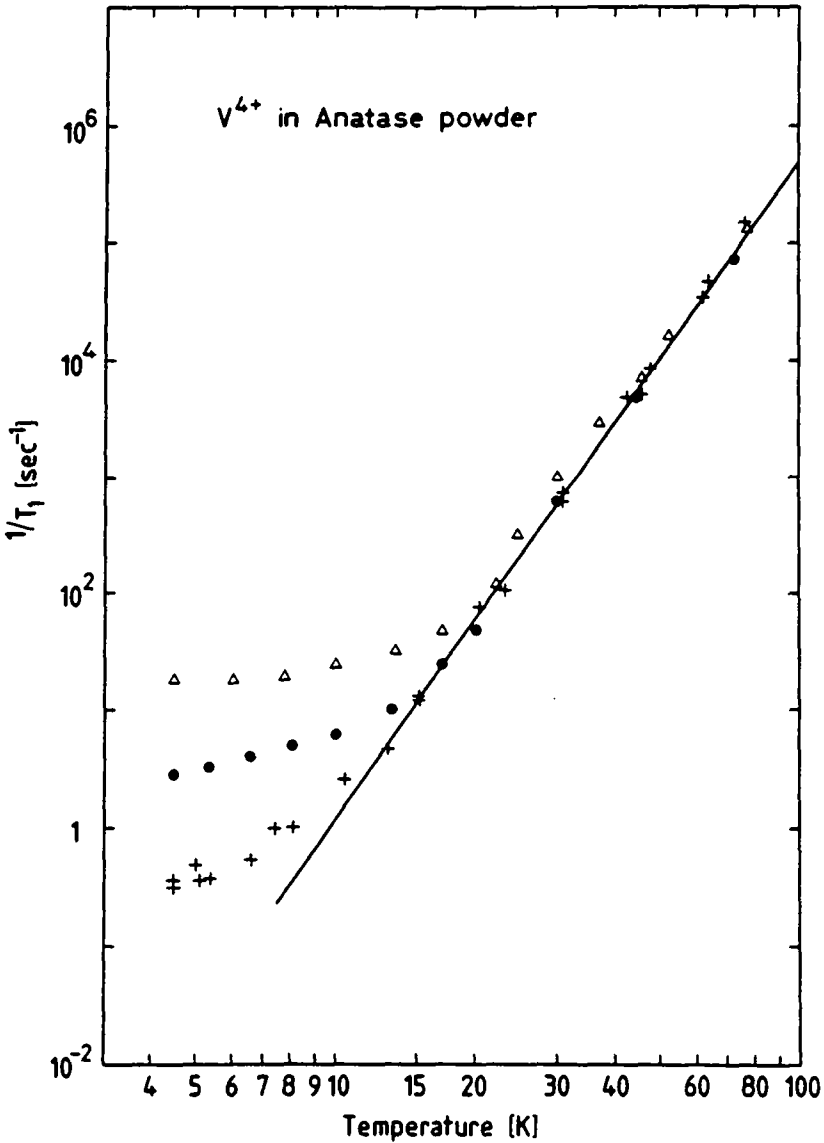
Figure 6.11: Dépendance en température de la largeur de la raie hyperfine la plus haute en champ du  $V^{4+}$  dans le site substitutionnel du monocristal de  $TiO_2$  rutile avec  $\vec{B}_0$  le long de l'axe  $z$ . La concentration de  $V^{4+}$  est de 0,02 %. La droite représente une variation en  $T^9$ , ce qui est conforme pour un ion de Kramers.



**Figure 6.12:** Spectre de poudre RPE du  $V^{4+}$  dans le site interstitiel du  $TiO_2$  sous forme anatase.

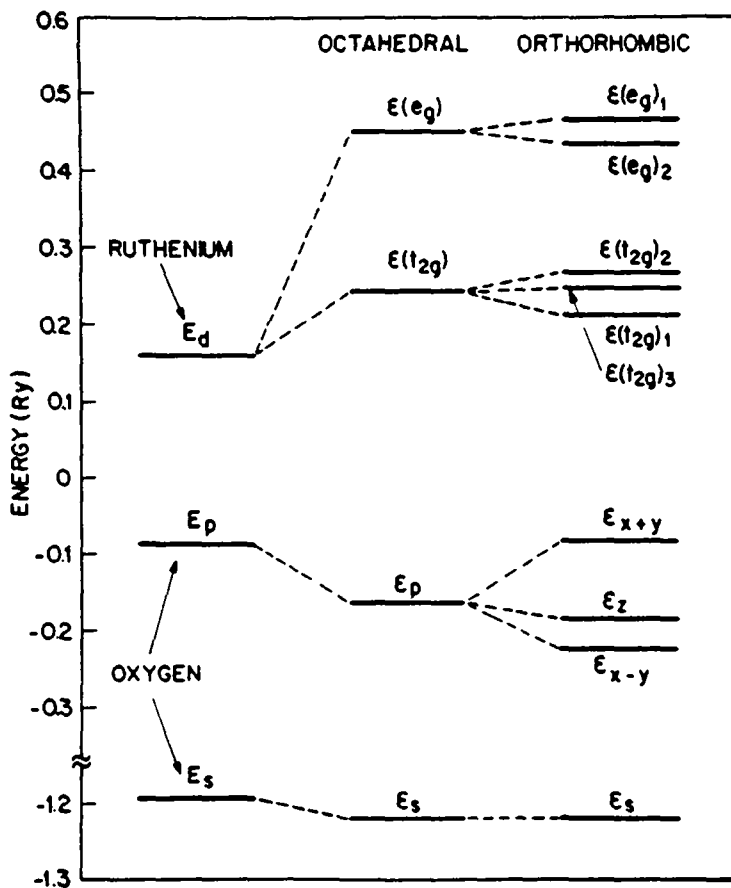
— : spectre expérimental

- - - - : spectre obtenu par simulation numérique



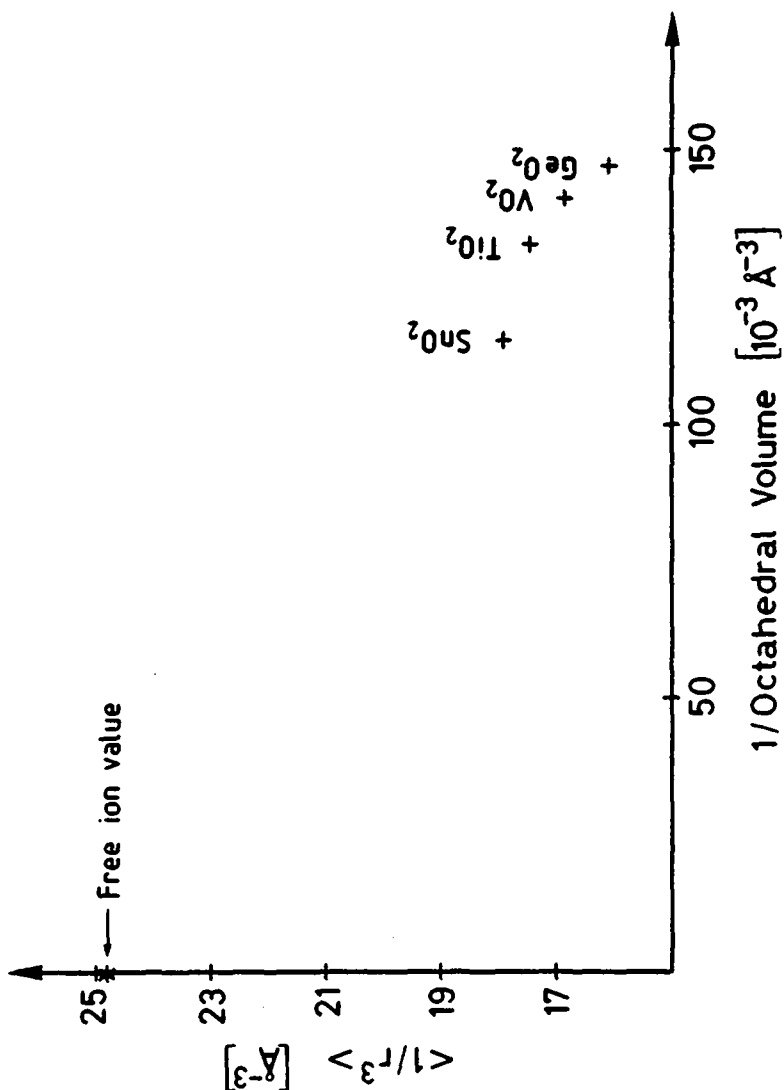
**Figure 6.13:** Dépendance en température du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  du  $V^{4+}$  dans le site interstitiel du  $TiO_2$  en poudre d'anatase pour trois concentrations d'impuretés différentes, à 9,3 GHz. La droite représente une variation en  $T^{5.7}$ . Cette valeur non standard reflète peut-être une variation du spectre phononique (inhabituelle) sur le site interstitiel.

+ : 0,01 % ; • : 0,05 % ; Δ : 0,5 % .



**Figure 6.14:** Niveaux d'énergie du Ru 4d et O 2s-2p dans un environnement octaédrique et orthorhombique (selon Fig.(14) de Mattheiss 1976). En effectuant le changement de base ad hoc, la correspondance des notations est la suivante:  $(t_{2g})_1 = d_{x^2-y^2}$ ,  $(t_{2g})_2 = d_{yz}$ ,  $(t_{2g})_3 = d_{xz}$ ,  $(e_g)_1 = d_{3z^2-r^2}$ ,  $(e_g)_2 = d_{xy}$ .

(1 Ry = 108875 cm<sup>-1</sup>)



**Figure 6.15:** Valeur moyenne de la fonction radiale  $r^{-3}$  de l'électron  $3d_1$  du  $\text{V}^{4+}$  substitutionnel, dans différents cristaux de type rutile, en fonction de l'inverse du volume de l'octaèdre construit sur les oxygènes plus proches voisins. Cette variation suggère la possibilité de moduler l'interaction hyperfine par vibrations de l'octaèdre par les phonons.

Type	TiO <sub>2</sub>	β - VO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
a (Å)	Rutile 4,5929 a)	Rutile 4,53 b)	Rutile. 4,395 b)	Rutile 4,4919 c)	Rutile 4,737 b)	Anatase 3,785 a)
c (Å)	2,9591	2,869	2,852	3,1066	3,185	9,514
4 Ti-O (Å)	1,946	1,902	1,91	1,983	2,051	1,937
2 Ti-O (Å)	1,984	1,954	1,86	1,944	2,0565	2,804 (*)
A <sub>x</sub>   (10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> )	31	27 d)	36,69 e)	21,1 f)	21,1 f)	48
A <sub>y</sub>   (10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> )	44	45	37,54	41,8	41,8	48
A <sub>z</sub>   (10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> )	142	140	134,36	140,1	140,1	158
g <sub>x</sub>	1,914	1,95	1,9213	1,939	1,939	1,96
g <sub>y</sub>	1,912	1,95	1,9213	1,903	1,903	1,96
g <sub>z</sub>	1,956	1,948	1,9632	1,943	1,943	1,932

(\*) site interstitiel (1,964 pour le site substitutionnel)

a) (Cromer et Herrington 1955) b) (Gmelins 1951) c) (Mattheiss 1976) d) (Umeda et al. 1966)

e) (Siegel 1964) f) (Kikuchi et al. 1965)

Table 6.1

Paramètres cristallins (Å), longueur des liaisons titane-oxygène (Å), valeurs principales des "tenseurs"  $\chi$  et hyperfin A dans les différents cristaux hôtes de l'impureté paramagnétique  $\text{vanadium } 4+$ .

	ion libre	TiO <sub>2</sub>	β - VO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>	Anatase interstitiel
$\langle r^2 \rangle$ ( $\text{\AA}^2$ )	(0,62) <sup>2</sup>	(0,93) <sup>2</sup>	(1,2) <sup>2</sup>	(0,8) <sup>2</sup>	(1,2) <sup>2</sup>	(1,1) <sup>2</sup>	(0,53) <sup>2</sup>
$\langle r^4 \rangle$ ( $\text{\AA}^4$ )	(0,73) <sup>4</sup>	(1,24) <sup>4</sup>	(1,3) <sup>4</sup>	(1,15) <sup>4</sup>	(1,4) <sup>4</sup>	(1,15) <sup>4</sup>	1
$\langle r^{-3} \rangle$ ( $\text{\AA}^{-3}$ )	(0,343) <sup>-3</sup>	(0,386) <sup>-3</sup>	(0,390) <sup>-3</sup>	(0,396) <sup>-3</sup>	(0,382) <sup>-3</sup>		(0,378) <sup>-3</sup>
$\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )	255	179	173	165	184		189
$\alpha$		0,049	0,029	0,014	0,107		0
$g_x$		1,911	1,928	1,905	1,946		1,96
$g_y$		1,915	1,962	1,939	1,893		1,96
$g_z$		1,959	1,972	1,956	1,965		1,932

Table 6.2

Moyennes radiales  $\langle r^2 \rangle$ ,  $\langle r^4 \rangle$  et  $\langle r^{-3} \rangle$  des fonctions d'onde orbitales, constante spin-orbite  $\lambda$ , paramètre  $\alpha$  de mélange des orbitales dû à l'orthorhombicité du cristal et valeurs de  $g$  dans les différents cristaux étudiés dans la littérature. Les valeurs de  $g$ , calculées sur la base des paramètres  $\langle r^2 \rangle$  et  $\langle r^4 \rangle$ , sont les meilleurs ajustements aux données expérimentales réunies dans la Table 6.1. Dans le cas de RuO<sub>2</sub>, nous avons donné les valeurs de  $\langle r^2 \rangle$  et  $\langle r^4 \rangle$  qui permettent aux niveaux d'énergie des orbitales d'ajuster au mieux ceux calculés par APW-LCAO (voir Fig.(14) de Mattheiss 1976), Les données pour le ion libre proviennent de la Table 7.6 de Abragam et Bleaney 1970.  $\langle r^3 \rangle$  est donné par la mesure de la constante hyperfine selon l'équation VI.6. La constante spin-orbite est égale à la valeur pour le ion libre multipliée par le facteur de réduction (qui est le rapport des valeurs respectives de  $\langle r^3 \rangle$ ).



## CHAPITRE VII

### Conclusion

Les résultats obtenus au terme de cette recherche sont de deux natures: D'une part, ils consistent en l'acquisition personnelle et au niveau du laboratoire, de compétences dans les domaines de la RPE pulsée et des petites particules. Plus exactement, nous avons:

- étudié et réalisé un spectromètre adapté au type de mesures prévues;
- calculé et construit un résonateur ad-hoc;
- mis au point une technique de fabrication de petites particules de MgO dopées en nickel;
- mené à bien les calculs de niveaux d'énergie orbitale de l'électron  $3d_1$  dans le  $TiO_2$  en phases anatase et rutile, à l'aide de différents modèles théoriques.

D'autre part, les contributions scientifiques apportées par notre travail peuvent se résumer de la manière suivante:

- nous avons démontré l'intérêt de l'utilisation d'un résonateur "loop-gap" dans un spectromètre de RPE pulsée (Gallay et van der Klink 1984, 1986);
- nous avons prouvé que seul le vanadium(4+) dans un site interstitiel de l'anatase peut être détecté par résonance magnétique;
- nous avons mis en évidence et corrigé les interprétations erronées sur

les processus de relaxation du  $V^{4+}$  dans le  $TiO_2$  en phase rutile faites par le passé (Gallay et al. 1986).

- nous avons montré que la distribution fréquentielle des phonons acoustiques dans les petites particules ne peut pas être dérivée de la distribution dans le cristal massif par simple extrapolation.

# ANNEXE I

## Calcul des champs électromagnétiques dans la structure d'un résonateur loop-gap

Le calcul est effectué dans la limite d'un résonateur de longueur infinie et d'écran de rayon infini. Les effets de bords sont donc négligés.

On recherche des solutions stationnaires du résonateur

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) \exp^{-i\omega t}$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{B}(\vec{r}) \exp^{-i\omega t}$$

avec comme conditions dans un plan de symétrie

$$1) \frac{\partial}{\partial z} = 0$$

$$2) E_z = 0$$

Les équations de Maxwell dans la structure

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (I)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (II)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (III)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (IV)$$

exprimées en coordonnées cylindriques

$$I \Rightarrow \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_\phi}{\partial \phi} = 0 \quad (a)$$

$$II \Rightarrow B_r = B_\phi = 0$$

$$\frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} (r E_\phi) - \frac{\partial E_r}{\partial \phi} \right\} = i \frac{\omega}{c^2} B_z \quad (b)$$

$$III \Rightarrow \frac{\partial}{\partial r} (r B_r) + \frac{\partial B_\phi}{\partial \phi} = 0 \quad (c)$$

$$IV \Rightarrow \frac{1}{r} \frac{\partial B_z}{\partial \phi} = -i \frac{\omega}{c^2} E_r \quad (d)$$

$$\frac{\partial B_z}{\partial r} = i \frac{\omega}{c^2} E_\phi \quad (e)$$

en combinant d et e dans b on trouve

$$r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} B_z + r \frac{\partial B_z}{\partial r} + r^2 \frac{\omega^2}{c^2} B_z = - \frac{\partial^2 B_z}{\partial \phi^2} \quad (f)$$

La séparation des variables  $B_z(r, \phi) = B_z'(r) \cdot B_z''(\phi)$

$$\Rightarrow \frac{1}{B_z'} \left\{ r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} B_z' + r \frac{\partial B_z'}{\partial r} + \frac{r^2 \omega^2}{c^2} B_z' \right\} = - \frac{1}{B_z''} \frac{\partial^2 B_z''}{\partial \phi^2} = n^2$$

$$d'où \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 B_z''}{\partial \phi^2} + n^2 B_z'' = 0 \\ x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} B_z' + x \frac{\partial B_z'}{\partial x} + (x^2 - n^2) B_z' = 0 \end{array} \right. \quad (g)$$

(h)

avec  $x = \frac{\omega}{c} r = kr$ .

La symétrie cylindrique du résonateur impose que  $n \in \mathbb{Z}$ . Les solutions de l'équation différentielle (h) sont les fonctions de Bessel d'ordre  $n$ ,  $J_n(x)$ . Les solutions générales pour les champs magnétiques et électriques sont

$$B_z(r, \phi) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} C_n J_n(x) e^{in\phi}$$

$$(e) \Rightarrow E_\phi(r, \phi) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} -i c C_n J_n'(x) e^{in\phi}$$

$$(d) \Rightarrow E_r(r, \phi) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} i n \frac{c}{x} C_n J_n(x) e^{in\phi}$$

Pour connaître la valeur des constantes  $C_n$ , il faut introduire les conditions aux bords d'un conducteur parfait

$$E_{\phi}(a, \phi) = 0 \quad \text{pour} \quad \{\psi < \phi < \pi - \psi\} \cup \{\pi + \psi < \phi < 2\pi - \psi\} \quad (i)$$

$$E_{\phi}(a, \phi) = E \quad \text{pour} \quad \{-\psi < \phi < \psi\} \cup \{\pi - \psi < \phi < \pi + \psi\} \quad (j)$$

Par transformation de Fourier inverse on trouve

$$\begin{aligned} -i c C_n J_n'(ka) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} E_{\phi}(a, \phi) e^{-in\phi} d\phi \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\psi}^{\psi} E e^{-in\phi} d\phi + \int_{\pi-\psi}^{\pi+\psi} E e^{-in\phi} d\phi = \\ &= \frac{E\psi}{\pi} \frac{\sin n\psi}{n\psi} (1 + (-1)^n) \\ &= \begin{cases} \frac{2E\psi}{\pi} \frac{\sin n\psi}{n\psi} & n \text{ pair} \\ 0 & n \text{ impair} \end{cases} \end{aligned}$$

comme pour  $n = N$ , la fonction de Bessel d'ordre  $n$  vérifie  $J_{-n}(x) = (-1)^n J_n(x)$ , il suit que

$$B_z(r, \phi) = \frac{2iE\psi}{\pi c} \frac{J_0(x)}{J_0'(ka)} \sum_{n=1}^{\infty} 2 \frac{\sin 2n\psi}{2n\psi} \cos 2n\phi \frac{J_{2n}(x)}{J_{2n}'(ka)}$$

En posant  $B(0, \phi) = B_1$

$$\Rightarrow B_1 = \frac{2iE\psi}{c\pi J_0'(ka)}$$

on obtient finalement

$$B_z(r, \phi) = B_1 \left\{ J_0(kr) + 2 J_0'(ka) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin 2n\psi}{2n\psi} \cos 2n\phi \frac{J_{2n}(kr)}{J_{2n}'(ka)} \right\}$$

$$E_r(r, \phi) = -2 B_1 \frac{c}{kr} J'_0(ka) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin 2n\psi}{2n\psi} \cdot 2n \cdot \sin 2n\phi \frac{J_{2n}(kr)}{J'_{2n}(ka)}$$

$$E_{\phi}(r, \phi) = -B_1 c \left\{ J'_0(kr) + 2 J'_0(ka) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin 2n\psi}{2n\psi} \cos 2n\phi \frac{J'_{2n}(kr)}{J'_{2n}(ka)} \right\}$$

Les résultats numériques montrent que dans une marge de 1 %, l'amplitude du champ magnétique à l'intérieur du résonateur vaut  $B_1$ . Cette approximation permet d'évaluer simplement la fréquence de résonance de la structure "loop-gap", en effet l'inductance est donnée par :

$$L = \mu_0 \frac{\pi a^2}{Z}$$

et la capacitance par

$$C = \epsilon \frac{w Z}{4 a \psi}$$

où  $w$  et  $Z$  sont respectivement l'épaisseur et la longueur du résonateur. La fréquence de résonance vaut donc

$$\nu = \frac{2\pi}{\sqrt{LC}} = 4 C \sqrt{\frac{\psi \pi}{w a}}$$

## ANNEXE II

### Modèle de charges ponctuelles

But : Calculer les niveaux d'énergie des orbitales atomiques de l'électron non-apparié  $3d_1$  du ion vanadium ( $4+$ ) dans le champ cristallin de l'oxyde de titane.

Lorsqu'on considère un modèle de charges ponctuelles pour calculer les niveaux d'énergie atomiques d'un électron dans un cristal, on suppose que

- 1) cet électron est confiné à proximité de son noyau,
- 2) tous les autres ions du cristal possèdent leurs charges distribuées ponctuellement sur leur noyau.

Soit,  $\vec{r} = \vec{r}(r, \theta, \phi)$  la position de l'électron, dont on veut connaître les niveaux d'énergie, relativement à son noyau que l'on a choisi comme origine. Le potentiel électrique en  $\vec{r}$ , dû aux  $k$  charges  $q_j$  réparties dans le cristal, est donné par

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{j=1}^k V_j(r, \theta, \phi) = \sum_{j=1}^k \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_j - \vec{r}|}$$

où  $V_j(r, \theta, \phi)$  est le potentiel en  $\vec{r}$  de la charge  $q_j$  qui se trouve en  $\vec{R}_j = R_j(R_j, \theta_j, \phi_j)$ .

Au voisinage de l'origine, i.e. autour du centre du noyau autour duquel est localisé l'électron qui nous intéresse, on a

$$|\vec{r}| \ll |\vec{R}_j| \quad \forall \quad \vec{R}_j$$

On peut donc développer la fonction potentielle en une somme de polynômes de Legendre

$$V_j(r, \theta, \phi) = \frac{q_j}{R_j} \sum_{\ell=0}^{\infty} P_{\ell}(\cos \alpha_j) \left(\frac{r}{R_j}\right)^{\ell}$$

où  $\alpha_j$  est l'angle entre  $\vec{r}$  et  $\vec{R}_j$ .

En plus, grâce au théorème d'addition des harmoniques sphériques, on exprime le polynôme de Legendre de degré  $\ell$  sous la forme

$$P_{\ell}(\cos \alpha_j) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} (-1)^m Y_{\ell}^{-m}(\theta_j, \phi_j) Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$$

d'où, en regroupant tous ces résultats intermédiaires, on obtient

$$V(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \left\{ \sum_{j=1}^k \frac{q_j}{R_j^{\ell+1}} Y_{\ell}^{-m}(\theta_j, \phi_j) \right\} (-1)^m \frac{1}{2\ell+1} r^{\ell} Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$$

Pour simplifier les notations posons

$$a_{\ell}^m = (-1)^m \frac{1}{2\ell+1}$$

$$A_{\ell}^{-m} = \sum_{j=1}^k \frac{q_j}{R_j^{\ell+1}} Y_{\ell}^{-m}(\theta_j, \phi_j)$$

On remarque, en passant, que seuls les termes  $A_{\ell}^m$  dépendent de la position des charges  $(R_j, \theta_j, \phi_j)$ , donc de la géométrie du cristal.

L'énergie d'un électron se trouvant en  $(r, \theta, \phi)$  est donnée par

$$e_{\text{coul}}(r, \theta, \phi) = - \frac{|e|}{\epsilon_0} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} a_{\ell}^m A_{\ell}^{-m} r^{\ell} Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$$

Bien entendu la position de l'électron gravitant autour du noyau de vanadium n'est pas univoquement déterminée. On doit faire appel à la notion de probabilité de présence qui, en mécanique quantique, se traduit par la recherche des états stationnaires du système (états propres de l'hamiltonien), pour calculer les niveaux d'énergie possibles de l'électron. Aussi, pour effectuer ce passage, faut-il déterminer l'hamiltonien (ou opérateur d'énergie)  $E_{\text{coul}}$  en l'exprimant dans une base orthonormée judicieusement choisie. Généralement, c'est la base des harmoniques sphériques qui est choisie, notamment pour tabuler certains opérateurs tels que les moments cinétiques. De façon à éviter l'utilisation de valeurs imaginaires, nous avons préféré travailler dans la base des fonctions d'onde atomique.



Pour éliminer toutes ambiguïtés, causées par différentes conventions de signes dans la définition des harmoniques sphériques, nous rappelons celle que nous avons utilisée

$$Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = \frac{(-1)^{(m+|m|)/2}}{2\sqrt{\pi}} \left[ \frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{2(\ell+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\phi)$$

où

$$P_{\ell}^m(\mu) = (1-\mu^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{d\mu^{|m|}} \left[ \frac{1}{2^{\ell} \ell!} \frac{d^{\ell}}{d\mu^{\ell}} (\mu^2-1)^{\ell} \right]$$

Pour décrire les propriétés magnétiques du  $V^{4+}$ , il suffit de s'intéresser à l'unique électron non-apparié dans la couche 3d, correspondant à un spin de  $S = 1/2$  et un moment cinétique  $L = 2$ . Si l'on ne considère pour le moment que la partie orbitale des états de cet électron, la base orthonormée des fonctions d'onde atomique ou orbitales d est donnée par

$$\left\{ \begin{array}{l} |d_{x^2-y^2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^2 + Y_2^{-2}) \\ |d_{yz}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^1 + Y_2^{-1}) \\ |d_{3z^2-r^2}\rangle = Y_2^0 \\ |d_{xz}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^1 - Y_2^{-1}) \\ |d_{xy}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^2 - Y_2^{-2}) \end{array} \right.$$

L'hamiltonien coulombien se déduit de la fonction énergie potentielle en mettant en oeuvre le "principe de correspondance" et le théorème de Wigner-Eckart. Il s'agit là de la méthode dite des opérateurs équivalents, dont la marche à suivre est la suivante :

1) les fonctions de  $(r, \theta, \phi)$  sont exprimées en fonction des coordonnées cartésiennes  $(x, y, z)$  :

$$Y_{\ell}^m(r, \theta, \phi) \longrightarrow Y_{\ell}^m(x, y, z)$$

2) ces fonctions sont ensuite symétrisées pour leur appliquer le principe de correspondance :

$$Y_{\ell}^m(x,y,z) \longrightarrow Y_{\ell}^m(X,Y,Z)$$

3) le théorème de Wigner-Eckart permet d'exprimer la proportionnalité entre les opérateurs  $\vec{R}$  et  $\vec{L}$  à l'intérieur du sous-espace correspondant au nombre quantique  $\ell$  :

$$r^{\ell} Y_{\ell}^m(X,Y,Z) \longrightarrow \theta_{\ell} \langle r \rangle^{\ell} Y_{\ell}^m(L_x, L_y, L_z)$$

où  $\theta_{\ell}$  est la constante de proportionnalité associée à  $\ell$  ( $\theta_{\ell} = \alpha$ , si  $\ell = 2$ ;  $\theta_{\ell} = \beta$ , si  $\ell = 4$ )

Ainsi l'hamiltonien est donné par

$$E_{\text{coul}} = - \frac{|e|}{\epsilon_0} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} a_{\ell}^m A_{\ell}^{-m} \theta_{\ell} \langle r \rangle^{\ell} Y_{\ell}^m(L_x, L_y, L_z)$$

Pour simplifier cette expression, on peut remarquer que des propriétés d'orthogonalité des harmoniques sphériques, la somme sur  $\ell$  peut être limitée à 4. En effet, pour des orbitales d, les éléments de matrices sont de la forme

$$\langle Y_{\ell'}^{m'} \pm Y_{\ell'}^{-m'} \mid E_{\text{coul}}(Y_{\ell}^m) \mid Y_{\ell'}^{m''} \pm Y_{\ell'}^{-m''} \rangle \quad \text{avec } \ell' = 2$$

Ainsi pour que ces termes soient non-nuls, il est nécessaire, mais pas suffisant, que  $\ell \leq 2\ell' = 4$ . Lorsque  $\ell = 0$ ,  $\int_{\text{esp}} Y_{\ell'}^{m'} Y_0^0 Y_{\ell'}^{m''} d\tau = \text{cste}$  quels que soient  $m'$  et  $m''$ .

Il suit que l'on peut omettre ce terme, si l'on s'intéresse uniquement aux différences d'énergie des orbitales d. L'existence d'un centre d'inversion sur le site du titane dans le rutile ou la conservation de la parité sous inversion dans l'anatase, permettent d'éliminer les termes impairs. On se retrouve donc avec un hamiltonien de la forme suivante

$$E_{\text{coul}} = -\frac{|e|}{\epsilon_0} \left\{ \sum_{m=0, \pm 2} a_2^m A_2^{-m} \alpha <r>^2 Y_2^m(L_x, L_y, L_z) + \sum_{m=0, \pm 2, \pm 4} a_4^m A_4^{-m} \beta <r>^4 Y_4^m(L_x, L_y, L_z) \right\}$$

En définissant les opérateurs de champ cristallin (ou opérateur de Stevens) par

$$O_\ell^m = \frac{1}{2} \frac{r^\ell}{\theta_\ell <r>^\ell C_\ell^m} \left\{ Y_\ell^m(L_x, L_y, L_z) + Y_\ell^{-m}(L_y, L_y, L_z) \right\}$$

où  $\theta_\ell$  et  $C_\ell^m$  sont des constantes définies dans la Table AI.

L'énergie de l'électron dans le champ cristallin est donnée par

$$E_{\text{coul}} = -\frac{|e|}{\epsilon_0} \sum_{(\ell, m)} B_\ell^m \theta_\ell <r>^\ell O_\ell^m \quad (\ell, m) = \begin{pmatrix} (2, 0) \\ (2, 2) \\ (4, 0) \\ (4, 2) \\ (4, 4) \end{pmatrix}$$

avec  $\theta_1 = \alpha = -\frac{2}{21}$  et  $\theta_2 = \beta = \frac{2}{63}$  (pour un électron  $3d_1$ ),

$$B_\ell^m = \frac{C_\ell^m}{(2\ell+1)} (A_\ell^m + A_\ell^{-m}) \text{ et } B_\ell^0 = \frac{A_\ell^0 C_\ell^0}{2\ell+1}.$$

Les opérateurs  $O_\ell^m$  sont généralement tabulés dans la base des harmoniques sphériques. Pour plus de transparence, nous avons préféré les écrire explicitement dans la base des orbitales atomiques. Dans cette base les opérateurs de Stevens sont représentés par les matrices

$$O_2^0 = 3 \begin{pmatrix} 2 & & & & \\ & -1 & & & \\ & & -2 & & \\ & & & -1 & \\ & & & & -2 \end{pmatrix} \quad O_2^2 = \begin{pmatrix} 0 & 2\sqrt{3} & & & \\ & 3 & & & \\ 2\sqrt{3} & & 0 & & \\ & & & -3 & \\ & & & & 0 \end{pmatrix}$$

$$O_4^0 = 6 \begin{pmatrix} 1 & & & & \\ & -4 & & & \\ & & 6 & & \\ & & & -4 & \\ & & & & 1 \end{pmatrix}$$

$$O_4^2 = 6 \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & & & \\ & -2 & & & \\ \sqrt{3} & & 0 & & \\ & & & 2 & \\ & & & & 0 \end{pmatrix}$$

$$O_4^4 = 12 \begin{pmatrix} 1 & & & & \\ & 0 & & & \\ & & 0 & & \\ & & & 0 & \\ & & & & -1 \end{pmatrix}$$

De la forme des opérateurs de Stevens, il apparaît que l'hamiltonien dans la base des orbitales d n'est plus représenté par une matrice diagonale, à moins que les opérateurs  $O_2^2$  et  $O_4^2$  aient des coefficients nuls, comme c'est le cas pour le ion libre ou pour le ion placé dans un champ cristallin de symétrie suffisamment élevée (cubique, tétragonale (anatase)). Par conséquent, les états stationnaires seront donnés par une superposition d'orbitales d dans les cas de basses symétries (cas du rutile).

Pour effectuer les calculs des niveaux énergétiques de ces états stationnaires, nous avons utilisé un ordinateur personnel HP 9816 S. Les étapes sont les suivantes :

- généraliser le cristal; c'est-à-dire qu'à partir des paramètres cristallins, déterminés par "rayon X" ou "diffraction électronique", que l'on trouve dans la littérature, on calcule la position de tous les atomes se trouvant dans une sphère de rayon donné,
- on associe la charge (4+) aux titanes et (2-) aux oxygènes,
- on calcule les coefficients  $B_L^m$  en effectuant la somme sur toutes les charges,

d) on somme ensuite sur  $l$  et  $m$  les produits de ces coefficients par les matrices  $5 \times 5$  représentant les opérateurs de Stevens dans la base des orbitales  $d$ .

Les valeurs moyennes des fonctions radiales  $\langle r^2 \rangle$  et  $\langle r^4 \rangle$  sont tabulées pour les ions libres (Abragam et Bleaney, 1970). Néanmoins, pour tenir en compte la covalence des cristaux de  $TiO_2$ , nous avons conservé ces deux fonctions comme paramètres permettant d'ajuster les résultats théoriques aux valeurs expérimentales. Intuitivement on peut déduire que si le cristal n'est pas ionique à 100 %, l'électron non-apparié aura tendance de se promener sur les atomes voisins, donc la valeur moyenne de sa position tendra à croître.

$L,  m $	$C_L^m$	$\frac{r}{C_L} \frac{1}{2} (Y_L^m(\theta, \phi) + Y_L^{-m}(\theta, \phi)) = \frac{r}{C_L} \frac{1}{2} (Y_L^m(x, y, z) + Y_L^{-m}(x, y, z)) = \theta_L < r^2 > 0$	$\theta_L < r^2 > 0$	$P_L^m(\cos \theta)$
2,0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$	$r^2 (3 \cos^2 \theta - 1)$	$3 z^2 - r^2$	$\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2,2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$	$r^2 \sin^2 \theta \cos 2\phi$	$x^2 - y^2$	$3 (1 - \cos^2 \theta)$
4,0	$\left(\frac{9}{256\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$	$r^4 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$	$35 z^4 - 30 r^2 z^2 + 3 r^4$	$\frac{1}{8} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$
4,2	$\left(\frac{45}{128\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$	$r^4 \sin^2 \theta (7 \cos^2 \theta - 1) \cos 2\phi$	$y^4 - x^4 - 6 y^2 x^2 + 6 x^2 y^2$	$\frac{15}{2} (1 - \cos^2 \theta) (7 \cos^2 \theta - 1)$
4,4	$\left(\frac{315}{512\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$	$r^4 \sin^4 \theta \cos 4\phi$	$y^4 + x^4 - 6 x^2 y^2$	$105 (1 - \cos^2 \theta)^2$

Table A1 :

Relations permettant de relier les orbitales atomiques exprimées en coordonnées polaires, aux orbitales atomiques exprimées en coordonnées cartésiennes et aux opérateurs de Stevens.  $Y_L^m$  sont les harmoniques sphériques;  $P_L^m$  sont les polynômes de Legendre.

### Annexe III

#### Spectre de poudre

But : Simulation du spectre de RPE du ion vanadium (4+) dans les poudres d'anatase et de rutile.

Dans une théorie de champ cristallin d'intensité intermédiaire, les interactions Zeeman, hyperfine et spin-orbite sont considérées comme des perturbations du champ cristallin. En effet, ce dernier sépare les niveaux d'énergie orbitale par plusieurs milliers de  $\text{cm}^{-1}$ , alors que les interactions magnétiques sont de l'ordre du  $\text{cm}^{-1}$  et l'interaction spin-orbite de quelques centaines de  $\text{cm}^{-1}$ . Ainsi pour décrire les propriétés magnétiques du vanadium (4+) dans l'anatase, il suffit de s'intéresser au niveau orbital fondamental, qui lui seul est peuplé à basse température (300 K), en admettant qu'il soit suffisamment éloigné des autres niveaux (situation de "quenching" du moment orbital). Néanmoins, nous tiendrons compte dans le "tenseur" gyromagnétique  $\vec{g}$ , apparaissant dans le terme Zeeman, des effets dus aux niveaux orbitaux excités sur le niveau fondamental via l'interaction spin-orbite. Les déviations des valeurs principales du "tenseur", par rapport à  $g = 2,0023$  de l'électron libre, étant imputables à des perturbations de deuxième ordre du champ cristallin par le couplage spin-orbite. Ainsi, à l'intérieur du sous-espace du niveau orbital fondamental, l'hamiltonien de spin est décrit par

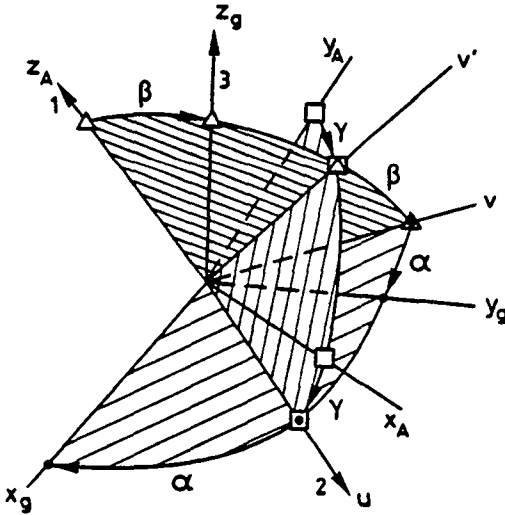
$$\mathcal{H}_S = \mu_B \vec{S} \vec{g} \vec{B} + \vec{S} \vec{A} \vec{I}$$

où  $\vec{A}$  est le "tenseur" hyperfin,  $\vec{I}$  le spin nucléaire du vanadium,  $\vec{S}$  son spin électronique et  $\vec{B}$  le champ magnétique.

D'une manière générale, on traite le cas pour lequel les axes principaux du "tenseur"  $\vec{g}$  ne sont pas confondus avec ceux de  $\vec{A}$ . Pour obtenir le spectre du vanadium (4+) nous traitons le terme d'interaction hyperfine jusqu'au deuxième ordre de perturbation du terme Zeeman.

Calculs :

On choisit les angles d'Euler  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  pour repérer les axes principaux du "tenseur"  $\hat{\bar{A}}$  par rapport à ceux de  $\hat{g}$ . Déterminons la matrice de la rotation  $\mathcal{R}$  permettant de passer du système d'axes de  $\hat{\bar{A}}$  sur celui de  $\hat{g}$ .



$$x_A, y_A, z_A \xrightarrow{\mathcal{R}_1} u, v, w \xrightarrow{\mathcal{R}_2} u, v, w \xrightarrow{\mathcal{R}_3} x_g, y_g, z_g$$

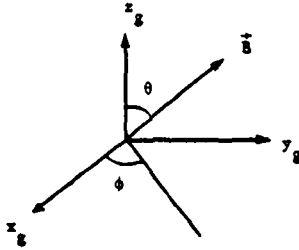
Projeté dans  $(x_g, y_g, z_g)$  on a :

$$\mathcal{R} = \mathcal{R}_3 \mathcal{R}_2 \mathcal{R}_1 = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \beta & \sin \beta \\ 0 & -\sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ -\sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{R} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \gamma - \sin \alpha \cos \beta \sin \gamma & \cos \alpha \sin \gamma + \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma & \sin \alpha \sin \beta \\ -\sin \alpha \cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta \sin \gamma & -\sin \alpha \sin \gamma + \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma & \cos \alpha \sin \beta \\ \sin \beta \sin \gamma & -\sin \beta \cos \gamma & \cos \beta \end{pmatrix}$$



La position du champ magnétique  $\vec{B}$  doit être repérée par rapport aux axes principaux de  $\vec{g}$ . Nous choisissons les angles  $\theta$  et  $\phi$  des coordonnées sphériques.



Exprimons toutes les observables dans le système d'axes principaux de  $\vec{g}$ .

$$\vec{s} = \begin{pmatrix} s_x \\ s_y \\ s_z \end{pmatrix}$$

$$\vec{g} = \begin{pmatrix} g_x & & \\ & g_y & \\ & & g_z \end{pmatrix}$$

$$\vec{B} = B_0 \begin{pmatrix} \sin\theta \cos\phi \\ \sin\theta \sin\phi \\ \cos\theta \end{pmatrix}$$

$$\vec{A} = \begin{pmatrix} (\cos\alpha \cos\gamma - \sin\alpha \cos\beta \sin\gamma)A_{x_A} & (\cos\alpha \sin\gamma + \sin\alpha \cos\beta \cos\gamma)A_{y_A} & \sin\alpha \sin\beta A_{z_A} \\ -(\sin\alpha \cos\gamma + \cos\alpha \cos\beta \sin\gamma)A_{x_A} & (-\sin\alpha \sin\gamma + \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma)A_{y_A} & \cos\alpha \sin\beta A_{z_A} \\ \sin\beta \sin\gamma A_{x_A} & -\sin\beta \cos\gamma A_{y_A} & \cos\beta A_{z_A} \end{pmatrix}$$

où  $A_{x_A}$ ,  $A_{y_A}$  et  $A_{z_A}$  sont les valeurs de  $\vec{A}$  selon  $x_A$ ,  $y_A$  et  $z_A$ .

Ordre zéro : Considérons l'interaction hyperfine  $\vec{S} \vec{A} \vec{I}$  comme une perturbation de  $\mu_e \vec{S} \vec{g} \vec{B}$ . Pour connaître à l'ordre zéro la valeur du champ magnétique de résonance d'un spin électronique, nous allons calculer l'énergie des niveaux "up" et "down" en utilisant un axe de quantification que nous définissons comme suit :

$$I_{\eta} = \frac{1}{2i} (I_{+} - I_{-})$$

$$I_{\xi} = \frac{1}{2} (I_{+} + I_{-})$$

En développant ces 2 termes sur la base  $(\vec{\zeta}', \vec{\eta}', \vec{\xi}')$  on a :

$$\begin{aligned} S_{\eta} \vec{\eta} \vec{\zeta} \vec{\zeta}' + S_{\xi} \vec{\xi} \vec{\zeta} \vec{\zeta}' &= \vec{\eta} \vec{\zeta} \vec{\zeta}' S_{\eta} I_{\zeta'} + \vec{\eta} \vec{\zeta} \vec{\eta}' S_{\eta} I_{\eta} + \vec{\eta} \vec{\zeta} \vec{\xi}' S_{\eta} I_{\xi} \\ &+ \vec{\xi} \vec{\zeta} \vec{\zeta}' S_{\xi} I_{\zeta'} + \vec{\xi} \vec{\zeta} \vec{\eta}' S_{\xi} I_{\eta} + \vec{\xi} \vec{\zeta} \vec{\xi}' S_{\xi} I_{\xi} \\ &= \frac{1}{2i} \vec{\eta} \vec{\zeta} \vec{\zeta}' + \frac{1}{2} \vec{\xi} \vec{\zeta} \vec{\zeta}' S_{+} I_{\zeta'} + (-\frac{1}{2i} \vec{\eta} \vec{\zeta} \vec{\zeta}' + \frac{1}{2} \vec{\xi} \vec{\zeta} \vec{\zeta}') S_{-} I_{\zeta'} \\ &+ (-\frac{1}{4} \vec{\eta} \vec{\zeta} \vec{\eta}' + \frac{1}{4i} \vec{\eta} \vec{\zeta} \vec{\xi}' + \frac{1}{4i} \vec{\xi} \vec{\zeta} \vec{\eta}' + \frac{1}{4} \vec{\xi} \vec{\zeta} \vec{\xi}') S_{+} I_{+} \\ &+ (\frac{1}{4} \vec{\eta} \vec{\zeta} \vec{\eta}' - \frac{1}{4i} \vec{\eta} \vec{\zeta} \vec{\xi}' + \frac{1}{4i} \vec{\xi} \vec{\zeta} \vec{\eta}' + \frac{1}{4} \vec{\xi} \vec{\zeta} \vec{\xi}') S_{-} I_{+} \\ &+ (\frac{1}{4} \vec{\eta} \vec{\zeta} \vec{\eta}' + \frac{1}{4i} \vec{\eta} \vec{\zeta} \vec{\xi}' - \frac{1}{4i} \vec{\xi} \vec{\zeta} \vec{\eta}' + \frac{1}{4} \vec{\xi} \vec{\zeta} \vec{\xi}') S_{+} I_{-} \\ &+ (-\frac{1}{4} \vec{\eta} \vec{\zeta} \vec{\eta}' - \frac{1}{4i} \vec{\eta} \vec{\zeta} \vec{\xi}' - \frac{1}{4i} \vec{\xi} \vec{\zeta} \vec{\eta}' + \frac{1}{4} \vec{\xi} \vec{\zeta} \vec{\xi}') S_{-} I_{-} \end{aligned}$$

Soit  $k_1 = \frac{1}{2} (\vec{\xi} \vec{\zeta} \vec{\zeta}' - i \vec{\eta} \vec{\zeta} \vec{\zeta}')$  et  $k_1^*$  son conjugué que l'on calcule de la manière suivante, en projetant dans  $(x_g, y_g, z_g)$

$$k_1 = \frac{1}{2} \langle (\vec{\zeta} \wedge (\vec{\zeta} \wedge \vec{z}_g)) \rangle \frac{\vec{R} \vec{A}_d \frac{\vec{g} \vec{B} \vec{R} \vec{A}_d}{\|\vec{g} \vec{B} \vec{R} \vec{A}_d\|}}{i \langle \vec{\zeta} \wedge \vec{z}_g \rangle (\vec{R} \vec{A}_d) \frac{\vec{g} \vec{B} \vec{R} \vec{A}_d}{\|\vec{g} \vec{B} \vec{R} \vec{A}_d\|}}$$

De ce développement, nous ne retiendrons que les termes ayant des éléments dans la première diagonale, i.e.  $S_{+} I_{\zeta'}$ , et  $S_{-} I_{\zeta'}$ ,

$$\chi_2' = k_1 S_{+} I_{\zeta'} + k_1^* S_{-} I_{\zeta'}$$

$$E_{SI}^2 = u_g g_0 M_S + k M_S M_I + \frac{\langle M_{S+1} M_I | k_1 S_{+} I_{\zeta'} | M_S, M_I \rangle^2}{|E_{S+1} - E_S|} + \frac{\langle M_{S-1} M_I | k_1^* S_{-} I_{\zeta'} | M_S, M_I \rangle^2}{|E_S - E_{S-1}|}$$

Maintenant que nous connaissons toutes les énergies des niveaux électroniques au deuxième ordre, nous allons déduire, pour le cas de  $S = 1/2$

Introduisons encore un axe de quantification pour I, ainsi que 2 vecteurs permettant de définir une base orthonormée.

Soit  $\vec{\zeta}' = \frac{\vec{g} \vec{B} \vec{A}}{\|\vec{g} \vec{B} \vec{A}\|}$  cet axe de quantification

$\vec{\eta}'$  et  $\vec{\xi}'$  les 2 vecteurs qui complètent cette base, d'où

$$\chi_1' = S_{\vec{\zeta}} \vec{\zeta}' \vec{A} \vec{I} = S_{\vec{\zeta}} \frac{\vec{g} \vec{B} \vec{A} \vec{I}}{\|\vec{g} \vec{B} \vec{A}\|} = S_{\vec{\zeta}} \frac{\|\vec{g} \vec{B} \vec{A}\|}{\|\vec{g} \vec{B}\|} \vec{\zeta}' \vec{I}$$

$$\chi_1' = \frac{\|\vec{g} \vec{B} \vec{A}\|}{\|\vec{g} \vec{B}\|} S_{\vec{\zeta}} I_{\vec{\zeta}} = k S_{\vec{\zeta}} I_{\vec{\zeta}},$$

avec  $k = \frac{\|\vec{g} \vec{B} \vec{A}\|}{\|\vec{g} \vec{B}\|}$  que l'on calcule en projetant tous les opérateurs dans la base  $(x_g, y_g, z_g)$ .

$$k = (T_1^2 A_{x_A}^2 + T_2^2 A_{y_A}^2 + T_2^2 A_{z_A}^2)^{1/2}$$

L'hamiltonien au 1<sup>er</sup> ordre sera

$$\chi_1' = \mu_e g B_0 S_{\vec{\zeta}} + k S_{\vec{\zeta}} I_{\vec{\zeta}},$$

dont les valeurs propres sont

$$E_{SI}^1 = \mu_e g B_0 M_S + k M_S M_I$$

où  $M_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S$  et  $M_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ .

## 2ème ordre de perturbation

Au 2ème ordre de perturbation, c'est au tour de  $S_{\vec{\eta}} \vec{\eta}' \vec{A} \vec{I}$  et  $S_{\vec{\xi}} \vec{\xi}' \vec{A} \vec{I}$  de jouer un rôle. En effet, soit

$$S_{\vec{\eta}} = \frac{1}{2i} (S_+ - S_-)$$

$$S_{\vec{\xi}} = \frac{1}{2} (S_+ + S_-)$$

$$\vec{\zeta} = \frac{\vec{g} \vec{B}}{\|\vec{g} \vec{B}\|}$$

qui projeté sur  $(x_g, y_g, z_g)$  vaut

$$\vec{\zeta} = \frac{1}{g} \begin{pmatrix} g_x \sin\theta \cos\phi \\ g_y \sin\theta \sin\phi \\ g_z \cos\theta \end{pmatrix}$$

avec

$$g = ((g_x^2 \cos^2 \phi + g_y^2 \sin^2 \phi) \sin^2 \theta + g_z^2 \cos^2 \theta)^{1/2}$$

D'où l'hamiltonien à l'ordre zéro

$$\mathcal{H}_0 = \mu_e \|\vec{g} \vec{B}\| \vec{\zeta} \vec{S} = \mu_e g B_0 S_\zeta$$

dont les valeurs propres sont

$$E = \mu_e g B_0 M_s$$

### 1<sup>er</sup> ordre de perturbation

Au 1<sup>er</sup> ordre de perturbation, on ne retient que les termes diagonaux de la matrice qui représente la perturbation.

Soit  $\vec{\eta}$  et  $\vec{\xi}$  deux vecteurs tels que  $(\vec{\zeta}, \vec{\eta}, \vec{\xi})$  soit une base orthonormée. En projetant l'opérateur de spin  $\vec{S}$  dans cette base, on peut exprimer l'interaction hyperfine de la manière suivante

$$\vec{S} \vec{A} \vec{I} = S_\zeta \vec{\zeta} \vec{A} \vec{I} + S_\eta \vec{\eta} \vec{A} \vec{I} + S_\xi \vec{\xi} \vec{A} \vec{I}$$

De ces trois termes, seul  $S_\zeta \vec{\zeta} \vec{A} \vec{I}$  intervient au 1<sup>er</sup> ordre de perturbation, car il est le seul à comporter des éléments dans la diagonale (et uniquement dans la diagonale) (car  $S_\eta$  et  $S_\xi$  n'ont que des zéros dans la diagonale et qu'à fortiori les produits tensoriels avec le spin nucléaire aussi).

et  $I = 7/2$  du Vanadium, les valeurs du champ magnétique pour lesquels les spins électroniques entrent en résonance lorsqu'ils sont excités par une source de fréquence fixe  $\nu$  (cas de la RPE). Les transitions ont lieu pour  $E(M_S = 1/2, M_I) = E(M_S = -1/2, M_I)$  et leur amplitude vaut  $\Delta E = h\nu$  ainsi on trouve

$$B(M_I) = \frac{h\nu}{\mu_e g} - \frac{k M_I}{\mu_e g} - \frac{2 k_1^2 M_I^2}{\mu_e g h \nu}$$

où  $M_I$  prend les valeurs  $\{-7/2, \dots, 7/2\}$ .

Remarquons que les paramètres  $k$  et  $k_1$  dépendent de l'orientation du spin et que pour chaque orientation les spins électroniques vont résonner pour 8 valeurs de champ magnétique différentes, selon l'état du spin nucléaire. L'intensité de chaque transition est une fonction du taux d'occupation des différents niveaux du spin nucléaire. Dans un cristal à l'équilibre thermique, le nombre de spins dans l'état  $|M_I\rangle$  est donné par la loi de Boltzman

$$n(M_I) = \left( \sum_j n(M_j) \right) \frac{\exp \left\{ -\frac{E(M_I)}{kT} \right\}}{\sum_j \exp \left\{ -\frac{E(M_j)}{kT} \right\}}$$

En calculant la différence relative des populations des niveaux  $+7/2$  et  $-7/2$ , on se rend compte qu'on peut considérer qu'ils sont occupés par le même nombre de spins; l'erreur étant plus faible que  $10^{-4}$ . Il en va, bien entendu, de même avec les niveaux intermédiaires.

### Spectre de poudre

Pour calculer la forme du spectre de RPE d'une poudre de microcristaux nous supposons que

- a) la distribution en orientation des microcristaux est isotrope,
- b) tous les niveaux de spin nucléaire sont occupés identiquement,

c) Pour une orientation ( $\theta \pm \Delta\theta$ ,  $\phi \pm \Delta\phi$ ) donnée et un spin nucléaire  $M_I$  donné, la forme de la raie est lorentzienne.

Finalement, en sommant sur tous les  $M_I$  et toutes les orientations ( $\theta, \phi$ ), puis en convoluant le résultat avec une lorentzienne dont on fixe la largeur de raie, on obtient le spectre cherché. Lorsqu'il faut interpréter un spectre de poudre expérimental, 10 paramètres doivent être ajustés :  $g_x, g_y, g_z, A_{x_A}, A_{y_A}, A_{z_A}, \alpha, \beta, \gamma$  et  $\Delta B$ . En toute généralité on procède par une analyse de moindre carré pour les déterminer (Rieger 82). Nous avons estimé que pour déduire les valeurs de  $\vec{g}$  et  $\vec{A}$  dans l'anatase une simulation "empirique" était plus judicieuse. En effet, vu la symétrie tétragonale de l'anatase on peut s'attendre à des tenseurs d'axes coïncidents à 2 valeurs propres.

## REFERENCES

- Abragam A. et Pryce M. H. L. 1951, Proc. Royal Soc. A 205, 135
- Abragam A. et Bleaney B. 1970, Table 7.6, p.399 in Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford
- Abraham M. M., Burtler C. T. et Chen Y., J. Chem. Phys. 55, 3752
- Bleaney B. 1950, Proc. Phys. Soc. 63, 407
- Boccuzzi F., Coluccia S., Ghiotti G. et Zecchina A. 1981, Chem. Phys. lett. 78 (2), 388
- Böckelmann H. K. et Schlecht R. G. 1974, Phys. Rev. B 10 (12), 5225
- Boersch H. Geiger J. et Stickel W. 1968, Z. Phys. 212, 130
- Brown I. M. et Sloop D. J. 1970, Rev. Sci. Instrum. 41 (12), 1774
- Byra W. J., Geschwind S. et Devlin G. E. 1972, Phys. Rev. B 6 (5), 1924
- Chen T. S., de Wette F. W., Kleinman L. et Dempsey D. G. 1978, Phys. Rev. B 17 (2), 844
- Chingas G. et Rowan L. G. 1983, Phys. Rev. B 27 (5), 2636
- Chester P. F. 1961, J. of Appl. Phys. Suppl. 32 (10), 2233
- Collins G. B. 1948, Microwave Magnetrons, MIT Rad. Lab. Series, Tome 6, (New-York: McGraw-Hill), pages 49-62
- Cromer D. T. et Herrington K. 1955, J. Am. Chem. Soc. 77, 4708
- Froncisz W. et Hyde J. S. 1982, J. Magn. Res. 47, 515
- Gallay R. et van der Klink J. J. 1984, Proceedings of the XXII<sup>nd</sup> Congress AMPERE, Zürich , p. 604,
- Gallay R. et van der Klink J. J. 1986, J. Phys. E 19, 226

- Gallay R. et van der Klink J. J. 1986, Phys. Rev. B 34, 3060
- Genzel L. et Martin T.P. 1972 a, Phys. Stat. Sol.(b) 51, 91
- Genzel L. et Martin T.P. 1972 b, Phys. Stat. Sol.(b) 51, 101
- Gervais F. et Kress W. 1983, Phys. Rev. B 28 (6), 2962
- Gerritsen H. J. et Lewis H. R. 1960, Phys. Rev. 119 (3), 1010
- Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1951
- Gordon J. P. 1961, Rev. Sci. Instrum., 32, 658
- Grätzel M. 1985, Angew. Chem. Int. Ed.
- Grätzel M. et Rotzinger F. P. 1985, Chem. Phys. Lett. 118 (5), 474
- Grunin V. S., Loffe V. A., Patrino I. V. and Davtyan G. D. 1976, Sov. Phys. Solid State 17 (10), 2012
- Hahn E. L. 1950, Phys. Rev. 80 (4), 580
- Hardy W. N. et Whitehead L. A. 1981, Rev. Sci. Instrum. 52, 213
- Hill D. W. et Richards R. E. 1968, J. Phys. E: Sci. Instrum. Ser. 2 1, 977
- Honig A. 1963, Proc. Jerusalem Conf. on Paramagnétique Relaxation (Edited by Low), p. 439
- Howe R. F. et Grätzel M. 1985, J. Phys. Chem. 89, 4495
- Hyland G. J. 1968, J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), ser.2, 1, 189
- Hutchings M. T. 1964, Solid State Physics 16, 227, Academic Press
- Isaacson R. A. 1976, Rev. Sci. Instrum. 47, 973
- Johansson B., Haraldson S., Petterson L. et Beckman O. 1974, Rev. Sci. Instrum. 45, 1445
- Jones J. B. et Lewis M. F. 1967, Solid State Commun. 5, 595
- Jørgensen C. K. 1965, J. Physique 26, 825
- Kaplan D. E., Browne M. E. et Cowen J. A. 1961, Rev. Sci. Instrum. 32 (11), 1182
- Kaco M. 1976, Jap. J. of App. Phys. 15, 757
- Kikuchi C., Chen I., From W. H. et Dorain P. B. 1965, J. Chem. Phys. 42



(1), 181

- Kimoto K., Kamiya Y., Nonoyama M. et Uyeda R. 1963, Jap. J. Appl. Phys. 2, 702
- Kirsch R., Gerard A. et Wautelet M. 1974, J. Phys. C: Solid State Phys. 7, 3633
- Kravchenko V. Ya et Vinetskii V. L. 1965 a, Sov. Phys. Solid State 6 (7), 1638
- Kravchenko V. Ya et Vinetskii V. L. 1965 b, Sov. Phys. Solid State 7 (1), 1
- Kubec F. et Sroubek Z. 1972, J. Chem. Phys. 57 (4), 1660
- Lewis M. F. et Stoneham A. M. 1967, Phys. Rev. 164, 271
- Madasci D. P., Stapelbroek M., Bossoli R. B. et Gilliam O. R. 1982, J. Chem. Phys. 77 (7), 3803
- Mattheiss L. F. 1976, Phys. Rev. B 13 (6), 2433
- Mehring M. et Freysoldt F. 1980, J. Phys. E: Sci. Instrum. 13, 894
- Meriaudeau P., Che M. and Jørgensen C. K. 1970, Chem. Phys. Lett. 5 (3), 131
- Meriaudeau P. et Vedrine J. C. 1977, Nouv. J. Chimie 2 (2), 133
- Millet J.-L. 1980, Thèse EPFL No. 358
- Mims W. B. 1965, Rev. Sci. Instrum. 36 (10), 1472
- Mims W. B. 1974, Rev. Sci. Instrum. 45, 1583
- Moser J. et Grätzel M. 1982, Helv. Chim. Acta 65, 1436
- Moser J. et Grätzel M. 1983, J. Am. Chem. Soc. 105, 6547
- Moser J. 1986, thèse EPFL No. 616
- Newman F. C. et Rowan L. G. 1972, Phys. Rev. B 5 (11), 4231
- Ohsaka T., Yamaoka S. et Shimomura O. 1979, Solid State Commun. 30, 345
- Orton J. W., Auzins P., Griffiths J. H. E. et Wertz J. E. 1961, Proc. Phys. Soc. (London), 78, 554
- Paschalis E. et Weiss A. 1969, Theoret. chim. Acta 13, 381
- Ramsay J. D. F. et Avery R. G. 1974, J. Mat. Science 2, 1681

- Rao C. N. R. et Subba Rao G. V. 1974, "Transition Metal Oxides", NSRDS-NBS, Washington D.C.
- Rappaz M. 1978, Thèse EPFL No. 317
- Rei D. K. 1962, Sov. Phys. Solid State 3 (9), 1845
- Reichert J. F. et Townsend J. 1965, Phys. Rev. A 137, 476
- Rieder K. H. et Hörl E. M. 1968, Phys. Rev. Lett. 20, 209
- Samara G. A. et Peercy P. S. 1973, Phys. Rev. B 7 (3), 1131
- Sanders R. L. and Rowan L. G. 1968, Phys. Rev. Lett. 21 (3), 140
- Schneider H. J. et Dullenkopf P. 1977, Rev. Sci. Instrum. 48, 68
- Shimizu T. 1967, J. Phys. Soc. Japan 23 (4), 848
- Siegel I. 1964, Phys. Rev. A 134 (1), 193
- Solliard C. 1983, Thèse EPFL No. 497
- Stoneham A. M. 1965, Solid State Comm. 3, 71
- Umeda J., Kusumoto H. et Narita N. 1966, Proc. Intern. Conf. Phys. semicond., Kyoto (1966), J. Phys. Soc. Japan 21, Suppl. p. 619
- Wood R. L., Froncisz W. et Hyde J. S. 1984, J. Magn. Res. 58, 243
- Yamaka E. et Barnes R. G. 1964, Phys. Rev. A 135 (1), 144
- Zverev G. M. et Prokhorov A. M. 1960, Sov. Phys. JETP 12, 160
- Zverev G. M. 1963, Sov. Phys. JETP 17 (6), 1251

**BIBLIOGRAPHIE**

Abragam A. 1961, Principles of Nuclear Magnetism, (Oxford: Oxford University Press)

Abragam A. and Bleaney B. 1970, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, (Clarendon Press, Oxford)

Brüesch P. 1982, Phonons: Theory and Experiments I, (Springer Serie in Solid-State Science No 34, edited by Fulde P., Springer Verlag)

Gardiol F. 1981, Hyperfréquences, vol. XIII du Traité d'Electricité de l'EPFL (Editions Georgi)

Kevan L. and Schwartz R. N. 1979, Time Domain Electron Spin Resonance, (A Wiley-Interscience Publication)

Merks R. P. J. 1979, Investigations on resolution enhancement in EPR by means of electron spin echoes, (Delft University Press)

Orton J. W. 1968, Electron Paramagnetic Resonance: An Introduction to Transition Group Ions In Crystals, (Gordon and Breach Science Publishers, New-York)

Pake G. E. and Estle T. L. 1973, The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance (Second Edition), (W. A. Benjamin, Inc., Publishers)

Geschwind S. 1972, Electron Paramagnetic Resonance, (Plenum Press)

Poole C. P. Jr 1983, Electron Spin Resonance (Second Edition): A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques, (A Wiley-Interscience Publication)

Slichter C. P. 1978, Principles of Magnetic Resonance (Second Edition), (Springer Series in Solid-State Science No 1, edited by Fulde P., Springer Verlag)

Standley K. J. and Vaughan R. A. 1969, Electron Spin Relaxation Phenomena in Solids, Adam Hilger LTD, London

Ursu I. 1968, La Résonance Paramagnétique Electronique, (Dunod, Paris)

Wilmhurst T. H. 1967, Electron Spin Resonance Spectrometers, (Adam Hilger LTD, London)

## NOTATIONS

- $B_1$  - champ magnétique maximum du résonateur  
 $B_c$  - champ magnétique tournant  
 $B_{ct1}$  - champ magnétique transverse induit par la magnétisation  
 $B_0$  - champ magnétique statique  
 $E_1$  - champ électrique maximum du résonateur  
 $f$  - fréquence d'un phonon  
 $g$  - facteur de Landé  
 $\bar{I}$  - spin nucléaire /  $\hbar$   
 $k$  - constante de Boltzmann  
 $\bar{L}$  - moment cinétique orbital /  $\hbar$   
 $M_0$  - magnétisation statique  
 $M_1$  - magnétisation longitudinale  
 $M_c$  - magnétisation transverse  
 $M^*$  - magnétisation dans le référentiel tournant  
 $N_0$  - nombre de spins par unité de volume  
 $n_{\min}$  - nombre minimum de spins absolu  
 $Q$  - facteur de qualité non chargé d'un résonateur  
 $Q_c$  - facteur de qualité du couplage  
 $\bar{S}$  - spin électronique /  $\hbar$   
 $T_1$  - temps de relaxation spin-réseau (ou longitudinale)  
 $T_2$  - temps de relaxation spin-spin (ou transverse)  
 $T_2^*$  - temps de FID  
 $T_M$  - "phase memory time"  
 $V$  - volume  
 $\beta$  - magnéton de Bohr ( $\beta = \frac{e\hbar}{2m}$ )  
 $\gamma$  - rapport gyromagnétique ( $\gamma = g \beta / \hbar$ )

- $\epsilon$  - constante diélectrique ( $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ )
- $\eta$  - facteur de remplissage de l'échantillon dans un résonateur
- $\theta_D$  - température de Debye
- $\mu$  - perméabilité du vide
- $\mu_e$  - magnéton de Bohr ( $\mu_e = \beta$ )
- $\mu_n$  - magnéton nucléaire
- $\tau_r$  - temps caractéristique de "ringdown" du résonateur
- $\chi_0$  - susceptibilité magnétique statique
- $\chi$  - susceptibilité magnétique ( $\chi = \chi' - i\chi'' = \mu M/B$ )
- $\omega$  - pulsation de l'irradiation microonde
- $\omega_0$  - pulsation du mode de résonance du résonateur
- $\omega_1$  - pulsation de nutation des spins ( $\omega_1 = \gamma B_1$ )
- $\omega_L$  - pulsation de précession de Larmor des spins ( $\omega_L = \gamma B_0$ )

## REMERCIEMENTS

Toute ma gratitude va en premier lieu à Monsieur le Docteur J. J. van der Klink, qui a dirigé ce travail de thèse. Sa haute compétence, sa disponibilité exemplaire, ses encouragements constants m'ont été du plus grand secours durant tout mon séjour à l'institut de physique expérimentale.

Si ce travail est arrivé à son terme, je le dois principalement au personnel de l'IPE, de l'I<sup>2</sup>M et de la bibliothèque centrale. Je leur exprime ici ma plus profonde reconnaissance. Je tiens à remercier tout particulièrement pour leur collaboration:

- Monsieur A. Vonnez, pour la conception et la réalisation des appareils électroniques;
- Mesdames C. L. Bandelier et F. Onillon, pour le soin apporté à la présentation des publications et de la thèse;
- Messieurs J. Savoie et P. Zürcher, pour les réalisations mécaniques;
- Monsieur M. Doy, pour la maintenance du spectromètre Varian;
- Monsieur M. Fazan, pour les travaux de reprographie;
- Monsieur B. Hall, pour le traitement de texte;
- Messieurs B. Calpini et J. Moser, pour la préparation des échantillons;
- Monsieur le Professeur R. A. Weeks, Solid State Division; Oak Ridge National Laboratory, USA, pour les monocristaux de MgO mis à ma disposition.

Mes remerciements vont enfin à Luisa, mon épouse, pour son infinie patience, et à mes enfants, Marc, Steve et David, pour leurs encouragements dérivatifs et ludiques.



## C U R R I C U L U M   V I T A E

Nom : GALLAY Roland  
Né le : 27.VII.1958  
Originaire de : Essertines et Mont-sur-Rolle  
Etat civil : marié

### Instruction

1964 - 74      Ecoles primaire et secondaire, Avenches (VD).

1974 - 77      Gymnase scientifique, CESSNOV Yverdon (VD).  
Obtention du Baccalauréat ès science et de la  
maturité fédérale de type C.

1977 - 82      Ecole Polytechnique de Lausanne, section physique.  
Travail de diplôme à l'IPE, sous la direction du  
Dr J. J. van der Klink. Obtention du diplôme  
d'Ing.-Phys. EPFL.

dès mai 82      Assistant à l'institut de physique expérimentale.

